

SÉRIE A, N° 2033
N° D'ORDRE : 2900

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

NGUYEN-QUANG TRINH

**1^{re} THÈSE. — Etude de quelques systèmes ternaires
intéressant l'industrie des huiles
minérales et des explosifs.**

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 30 Juin 1943 devant la Commission d'examen

Président : M. PASCAL

Examineurs { M. DARMOIS
M. PRÉVOST

T. E. P. A. C.
9, rue de Mézières
PARIS — VI^e

— 1943 —

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : **NGUYEN-QUANG.**

Prénom : **Trinh.**

Date de la soutenance : 30 juin 1943.

Numéro d'ordre :

(Ces deux mentions seront complétées par le service du
Secrétariat de la Faculté).

NGUYEN-QUANG (Trinh).

— Etude de quelques systèmes ternaires intéressant l'industrie des huiles minérales et des explosifs. — Paris, T.E.P.A.C., 1943, in-8°, 80 p., 38 fig.

Th. Sc. Ph. Paris, 1943.

Série A. 2033 (N° 2900).

NGUYEN-QUANG (Trinh).

— Etude de quelques systèmes ternaires intéressant l'industrie des huiles minérales et des explosifs. — Paris, T.E.P.A.C., 1943, in-8°, 80 p., 38 fig.

Th. Sc. Ph. Paris, 1943.

Série A. 2033 (N° 2900).

NGUYEN-QUANG (Trinh).

— Etude de quelques systèmes ternaires intéressant l'industrie des huiles minérales et des explosifs. — Paris, T.E.P.A.C., 1943, in-8°, 80 p., 38 fig.

Th. Sc. Ph. Paris, 1943.

Série A. 2033 (N° 2900).

NGUYEN-QUANG (Trinh).

— Etude de quelques systèmes ternaires intéressant l'industrie des huiles minérales et des explosifs. — Paris, T.E.P.A.C., 1943, in-8°, 80 p., 38 fig.

Th. Sc. Ph. Paris, 1943.

Série A. 2033 (N° 2900).

**Etude de quelques systèmes ternaires
intéressant l'industrie des huiles minérales
et des explosifs**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 2033
N° D'ORDRE : 2900

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

NGUYEN-QUANG TRINH

**1^{re} THÈSE. — Etude de quelques systèmes ternaires
intéressant l'industrie des huiles
minérales et des explosifs.**

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 30 Juin 1943 devant la Commission d'examen

Président : M. PASCAL

Examineurs { M. DARMOIS
M. PRÉVOST

T. E. P. A. C.

9, rue de Mézières

PARIS - VI^e

— 1943 —

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyens honoraires..... M. MOLLIARD.
M. Ch. MAURAIN.
Doyen..... M. P. MONTEL, *Professeur*, Théorie des fonctions.

MM.

<i>Professeurs honoraires</i>	Léon BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
	AUGER.	Ch. FABRY.	CARTAN.
	DANGEARD.	Léon BERTRAND.	E. BOREL.
	LESPIEAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
	VESSIOT.	DUBOSQ.	J. DRACH.
	PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD.
	LAPICQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ....	T	Zoologie.	G. RIBAUD	T	Hautes températures
L. BLARINGHEM..	T	Botanique.	CHAZY	T	Mécanique analyt.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supér.	GAULT	T	Chimie (P. C. B.).
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.	CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
A. DENJOY	T	Géométrie supér.	DUPONT	T	Théories chimiques.
L. LUTAUD	T	Géographie physi- que et Géologie dynamique.	VALIRON	T	Calcul différentiel et intégral.
G. BRUHAT	T	Physique.	BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appli- quée.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	MILLOT		Biologie animale (P. C. B.).
A. DEBIERNE	T	Physique générale et Radio-activité.	F. PERRIN		Théories physiques.
L. DUNOYER	T	Chimie physique.	VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.
M. JAVILLIER	T	Chimie biologique.	G. DARMOIS	T	Mathématiques gées.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.	CHATTON	T	Biologie maritime.
Ch. JACOB	T	Géologie.	AUBEL		Chimie biologique.
P. PASCAL	T	Chimie générale.	J. BOURCART		Géographie physi- que et Géologie dynamique.
M. FRECHET	T	Calcul des Probabi- lités et Physique mathématique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE		Physique générale et Radio-activité.
E. ESCLANGON ...	T	Astronomie.	PLANTEFOL		Biologie végétale (P. C. B.).
H. BEGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.	CABANNES	T	Recherches physiques
FOCH	T	Mécanique expéri- mentale des fluides.	GRASSE	T	Zoologie (Evolution des êtres organi- sés).
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	PREVOST		Chimie organique.
De BROGLIE	T	Théories physiques.	BOULIGAND		Mathématiques.
CHRETIEN		Optique appliquée.	CHAUDRON		Chimie (P. C. B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histo- logie comparées.	WYART		Minéralogie.
VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.	TEISSIER		Zoologie.
COMBES	T	Physiologie végétale	MANGENOT		Biologie végét. (P. C. B.).
GARNIER	T	Application de l'a- nalyse à la géo- métrie.	P. AUGER		Physique.
PÈRES	T	Mécanique rationle.	MONNIER		Physiologie générale.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	PIVETEAU		Géologie.
TOUSSAINT		Technique Aéronau- tique.	ROCARD		Physique.
M. CURIE		Physique (P. C. B.).	H. CARTAN		Calcul différentiel.
			SCHAEFFER	T	Physiologie générale.
			LAFFITTE		Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



A MES PARENTS

Ces travaux ont été effectués en totalité au Laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne.

Je suis heureux de pouvoir renouveler ici à M. le Professeur Paul Pascal l'hommage de ma profonde reconnaissance pour sa très aimable hospitalité et l'intérêt bienveillant avec lequel il a bien voulu suivre et guider mes recherches.

INTRODUCTION

Ce travail est inspiré par le dosage par extraction des carbures aromatiques contenus dans les huiles minérales. Rappelons qu'on réunit sous le nom générique d'huiles minérales le pétrole, les produits liquides de condensation des gaz naturels, les produits liquides ou pâteux de distillation et les résidus provenant du pétrole, de l'ozokérite et de l'asphalte naturelle ainsi que les produits insaponifiables résultant de la distillation des lignites, des schistes bitumineux, de la tourbe, parfois aussi de la houille. Les pétroles sont principalement formés d'hydrocarbures à points d'ébullition très divers, appartenant à la série paraffinique et à la série naphtéinique. On trouve aussi des hydrocarbures aromatiques et des hydrocarbures à liaisons non saturées.

La constitution chimique et les quantités d'hydrocarbures sont d'une grande importance au point de vue du traitement et de l'utilisation d'une huile minérale. Une huile brûle d'autant mieux qu'elle est plus pauvre en hydrocarbures aromatiques (1). Le dosage des carbures aromatiques se fait surtout par extraction au moyen de solvants sélectifs tels que le furfurol, l'acide lévulique, la phénylhydrazine ou surtout :

- l'anhydride sulfureux liquide proposé par Edeleanu (2).
- l'anhydride acétique (3) utilisé à très basse température ou l'anhydride acétique contenant de l'acide sulfoacétique, à température ordinaire.
- le sulfate diméthylque préconisé par Valenta (4) ou le diéthylsulfate préféré par Taylor (5) au diméthylsulfate

parce que moins toxique quoique dissolvant davantage de paraffines. M. Pascal et Mlle Quinet (6, 7) ont fait une étude très détaillée sur l'extraction au sulfate de méthyle.

— l'aniline pure ou saturée d'eau (8). La détermination du point d'aniline (qui consiste à mesurer la température à laquelle un mélange à parties égales d'hydrocarbure et d'aniline, rendu homogène par chauffage, se trouble lorsqu'on le soumet à un refroidissement régulier) sert à la connaissance de l'origine et du mode de fabrication des essences et des gasoils.

Toutes ces méthodes se heurtent évidemment à une objection de principe car il n'existe pas de coefficient de partage rigoureusement nul ou infini surtout quand la substance passée dans le liquide d'extraction est très facilement miscible aux autres constituants ; elle entraîne alors ceux-ci avec elle.

Le but de ce travail est une étude par des méthodes physico-chimiques de ce mode de dosage par extraction appliqué à l'aniline. En connaissant l'indice de réfraction et la densité des mélanges de compositions déterminées, on peut, en déterminant la densité et l'indice d'un liquide ternaire, obtenir les deux relations nécessaires pour calculer sa composition ou mieux la trouver directement sur le diagramme triangulaire où l'on a porté les lignes d'isoindice et d'isodensité. En variant les carbures gras et aromatiques et en opérant à des températures différentes, on peut étudier l'influence de la masse moléculaire, de la longueur et du nombre des chaînes, de l'isomérisie et de la température.

Dans le même ordre d'idées et utilisant de même les diagrammes triangulaires, j'ai étudié le pouvoir dissolvant des acides sulfonitriques (qui sont des mélanges ternaires d'acides azotique et sulfurique additionnés d'eau et contenant un peu de produits nitreux provenant d'une décomposition partielle) vis-à-vis des dérivés nitrés ; il joue un rôle important dans la fabrication de ces dérivés nitrés qui

sont souvent des explosifs et en particulier dans la récupération par reconcentration des acides résiduaux.

J'ai donc adopté pour mon travail le plan suivant :

1^{re} PARTIE. — Démixtion de quelques ternaires hétérogènes :
aniline — carbure saturé — carbure aromatique.

Chapitre I^{er}. — Obtention et étude des corps purs.

Mélanges binaires.

Chapitre II. — Mélange ternaire : aniline — heptane — benzène.

Chapitre III. — Influence de la structure moléculaire.

Chapitre IV. — Influence de la température.

Chapitre V. — Evaluation des erreurs dans le dosage des aromatiques par extraction.

CONCLUSION.

2^e PARTIE. — Solubilité de quelques dérivés polynitrés dans les acides sulfonitriques.

Chapitre I^{er}. — Mélanges sulfonitriques et acides résiduaux de l'industrie des explosifs.

Chapitre II. — Acide picrique.

Chapitre III. — Métadinitrobenzène.

Chapitre IV. — Dinitrochlorobenzène.

CONCLUSION.

Dans mon étude, j'ai utilisé pour la représentation de mes systèmes le diagramme triangulaire imaginé par Gibbs. Dans sa règle des phases appliquée à un mélange ternaire, Gibbs fixe à 5 le nombre des phases et des degrés de liberté. Pour définir l'équilibre d'un tel système, nous devons donc nous donner arbitrairement 4 variables : la pression, la température, et les 2 concentrations qui déterminent la composition du système. Les équilibres que j'ai étudiés ne comportant pas de phase vapeur et l'influence de la pression étant d'ailleurs négligeable puisque les expériences ont été

faites à la pression atmosphérique, nous pouvons considérer que ce facteur est une constante. Dans ces conditions, si nous nous fixons la température, l'équilibre d'un mélange ternaire peut se représenter dans un plan.

Nous savons que dans un triangle équilatéral la somme des distances aux trois côtés d'un point intérieur est constante et égale à la hauteur.

Les concentrations pondérales ou moléculaires satisfaisant aux conditions

$$C_1 + C_2 + C_3 = 100$$

$$\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 = 100$$

on pourra représenter un mélange quelconque à l'intérieur d'un triangle équilatéral de référence de hauteur 100, en lui attribuant le point M tel que les distances aux trois côtés soient égales aux trois pourcentages C ou γ . Lorsqu'on ajoute à un système ternaire ou qu'on en soustrait une portion croissante d'un constituant, le rapport des masses ou des pourcentages des deux autres ne change pas. Le point figuratif du ternaire en évolution décrit une droite passant par le sommet figuratif du constituant variable. Il s'en écarte ou s'en approche selon qu'on retranche ou qu'on ajoute de ce constituant.

PREMIÈRE PARTIE

Démixtion de quelques ternaires hétérogènes Aniline - Carbure saturé - Carbure aromatique

CHAPITRE PREMIER

Obtention et étude des corps purs

Les matières premières utilisées sont : le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le pseudocumène, le mésitylène, le cyclohexane, l'aniline, l'heptane de pétrole et l'huile de vaseline. Certaines sont livrées par le commerce à l'état pur, d'autres nécessitent un traitement de purification, mais les unes et les autres sont soumises à une distillation fractionnée finale.

Les mesures de densités sont faites avec des flacons jaugés de 5 cm³, celles des indices avec le réfractomètre de Féry et Cheneveau à lecture directe. L'indice est rapporté à la raie D du Na et un vernier donne directement la 4^e décimale.

Benzène — Benzène R. P. Prolabo.

$$D^{19\cdot}/_4 = 0,882$$

$$n_{19\cdot}^D = 1,5012 \quad \text{avec} \quad \frac{dn}{dt} = - 63 \times 10^{-5}$$

$$M = 78$$

Toluène — Toluène pur distillé.

$$D^{19\cdot}/_4 = 0,866$$

$$n_{19\cdot}^D = 1,4943$$

$$M = 92$$

Ethylbenzène pur distillé.

$$D^{15\cdot}/_4 = 0,872$$

$$n_{16\cdot}^D = 1,4980$$

$$M = 216$$

Pseudocumène pur distillé.

$$D^{20\cdot}/_4 = 0,876$$

$$n_{16\cdot}^D = 1,5044$$

$$M = 120$$

Mesitylène pur (Dr Theod. Schuchardt, Görlitz).

$$D^{19\cdot}/_4 = 0,875$$

$$n_{16\cdot}^D = 1,4960$$

$$M = 120$$

Cyclohexane pur distillé.

$$D^{15\cdot}/_4 = 0,783$$

$$M = 150$$

Aniline — Aniline R. P. Prolabo.

$$D^{19\cdot}/_4 = 1,029$$

$$n_{19\cdot}^D = 1,5876 \quad \frac{dn}{dt} = - 54 \times 10^{-5}$$

$$M = 93 \quad E = 184 - 185$$

Heptane. — J'ai soumis l'heptane de pétrole au traitement suivant :

— verser en agitant constamment sur un volume d'heptane 1/10 environ de volume d'un mélange sulfonitrique

(200 g. $\text{NO}^3 \text{H}$ 47° + 600 g. SO^4H^2 66°) pour enlever les carbures benzéniques. Agitation mécanique pendant 1/2 heure puis décantation. L'heptane livré par Prolabo est presque pur sous ce rapport.

— faire agir 4 fois 1/10 de volume d'acide sulfurique 66° B pour enlever les éthyléniques. Chaque fois agitation pendant 1/2 heure puis décantation.

— lavage à l'eau pendant 6 fois. Agitation et décantation.

— dessécher 2 fois avec du Cl^2Ca fondu.

— distillation E = 97° — 97°5.

A partir de 1941, ne pouvant plus me procurer dans le commerce de l'heptane, j'en ai fait la synthèse à partir de l'alcool heptylique : 200 g. de cet alcool sont transformés en 279 gr. de bromure (rendement par rapport à la théorie = 93 %).



par l'action du tribromure de phosphore pur puis le dérivé bromé en dérivé organo-magnésien : Pour cela je dispose de 40 gr. de magnésium et 85 cm³ d'éther (préalablement maintenu sur du sodium filé pendant plusieurs jours) dans un flacon de 2 litres à 2 tubulures dont l'une laisse passer un bon réfrigérant en communication, par l'intermédiaire de deux laveurs à acide sulfurique avec un gazomètre à azote et l'autre une ampoule à brome contenant les 279 g. du dérivé bromé dissous dans leur volume d'éther. Le col du ballon laisse passer un agitateur vertical mû par un moteur électrique. Je chasse l'air de l'appareil par un courant d'azote. Je ferme et laisse couler quelques gouttes de dérivé bromé. Au bout d'une minute, une vive effervescence se déclare, une couche blanchâtre se forme à la surface du magnésium et l'éther se met à bouillir. Je refroidis énergiquement en appliquant sur le ballon une éponge imbibée d'eau glacée. La réaction est amorcée. J'ajoute alors goutte à goutte le reste du dérivé bromé (sans chauffer). Après quoi, je chauffe pendant 4 heures au bain-marie. Après refroidissement,

dissement, je laisse tomber de l'eau goutte à goutte par l'ampoule à brome et je verse dans le ballon de la glace pilée puis de l'acide chlorhydrique dilué pour dissoudre la magnésie



Je décante et soumetts à la distillation : je recueille 128 g. d'heptane pur, donc avec un rendement de 75 % environ par rapport à la théorie :

$$\begin{aligned} \text{D}_{19}^{19} /_4 &= 0,711 & \text{M} &= 100 \\ \text{n}_{19}^{\text{D}} &= 1,3930 \end{aligned}$$

Huile de vaseline

$$\begin{aligned} \text{D}_{14}^{19} /_4 &= 0,89 \\ \text{n}_{14}^{\text{D}} &= 1,4800 \end{aligned}$$

L'huile de vaseline pure Prolabo est pratiquement exempte d'éthyléniques. Avec un traitement par SO^2H^2 à 80 % et agitation mécanique pendant 45 minutes, elle se colore à peine en jaune.

L'huile de vaseline étant un mélange de carbures voisins et variable suivant l'échantillon on ne peut déterminer que sa masse moléculaire moyenne, je l'ai fait avec la méthode cryoscopique :

J'utilise une éprouvette de 15 cm³ maintenue dans une 2^e éprouvette qui plonge dans un mélange réfrigérant constitué par une partie de sel marin et une partie de glace. Grâce au matelas d'air qui se trouve entre les 2 éprouvettes, on évite une réfrigération trop intense du liquide (j'ai constaté que pour faire baisser le liquide de 1° en 5 minutes, comme il convient, et avec mon dispositif, le mélange réfrigérant doit être à — 17° environ). Je fais rentrer dans l'éprouvette intérieure un thermomètre au 1/100 gradué de 1 à 7° au réservoir armé d'une toile de cuivre qui l'enserme tout en présentant 2 ailes verticales. Ce thermomètre adapté à un moteur joue ainsi le rôle d'un agitateur : il brasse la masse du liquide et permet d'y réaliser une parfaite uniformité de température.

Pour éviter les erreurs dues à la surfusion, j'ai tracé les courbes de refroidissement du thermomètre, en adoptant l'idée de Moulin (9). J'ai même vérifié les résultats en traçant quelques courbes de réchauffement.

D'autre part, nous savons que les lois de Raoult sont des lois limites relatives aux solutions très étendues ; elles ne sont donc plus applicables en toute rigueur aux solutions utilisées dans la pratique et effectivement, l'expérience montre que les variations de température observées, ne sont pas rigoureusement proportionnelles à la concentration, mais décroissent légèrement avec celles-ci. On peut approximativement écrire :

$$\frac{\Delta t}{m} = \frac{K}{m'} \times \frac{1}{M} - am$$

Dans ces conditions, si l'on fait 3 déterminations en dissolvant successivement dans la même masse m' de solvant, des masses différentes m_1, m_2, m_3 de soluté et qu'on représente graphiquement les résultats en portant en abscisses la

masse m utilisée et en ordonnées le rapport $\frac{\Delta t}{m}$ correspondant,

on constate que les points représentatifs A_1, A_2, A_3 sont sensiblement en ligne droite ; l'ordonnée à l'origine OL de cette droite correspond à une solution infiniment diluée, on peut donc en déduire le poids moléculaire M cherché par la formule

$$M = \frac{K}{m' \times OL}$$

1° Point cryoscopique du benzène

Courbe de refroidissement
toutes les 1/2 minutes :

5°76	5°59
6°55	5°56

Courbe de réchauffement
toutes les 1/2 minutes :

5°03	5°20
5°12	5°30

5°535	5°53	5°37	5°60
5°53	5°525	5°47	5°63
5°53	5°52	5°54	5°67
5°53	5°52	5°57	
5°53	} 4 m		
5°53			

Les courbes donnent $t = 5^{\circ}53$

2° Huile de vaseline dissoute dans 10 cm³ de benzène

0 g. 533 d'huile de vaseline

6°45	4°775
5°46	4°77
4°57	4°76
3°78	4°75
4°56	4°73
4°76	4°72
4°78	

$$t = 4^{\circ}82$$

0 g. 911 d'huile de vaseline

6°2	4°34
5°46	4°32
4°77	4°30
4°20	4°28
4°34	4°26
4°355	4°24
4°345	

$$t = 4^{\circ}41$$

1 g. 461 d'huile de vaseline

5°06	3°84
4°01	3°83
3°08	3°82
....	3°81
3°68	3°80
3°82	3°79

$$t = 3^{\circ}90$$

3° Calcul	$\frac{\Delta t}{m} =$
pour 0 g. 533	1,33
0 g. 911	1,22
1 g. 461	1,11

La 3^e valeur correspond à une solution très concentrée ; en ne considérant que les 2 premières valeurs, le graphique donne

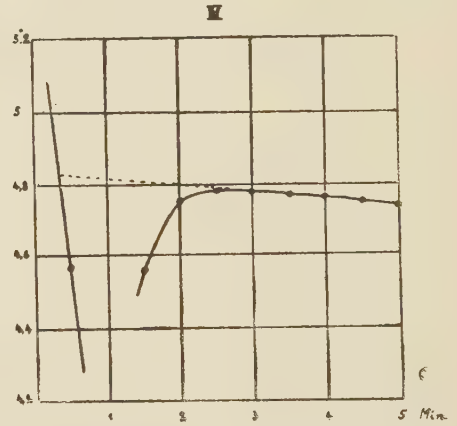
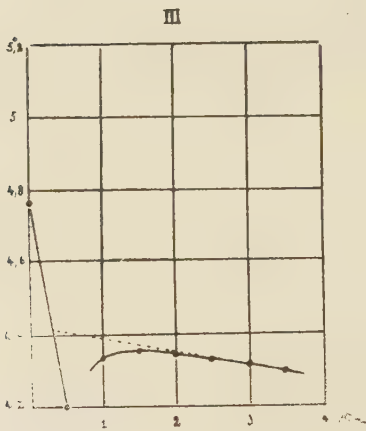
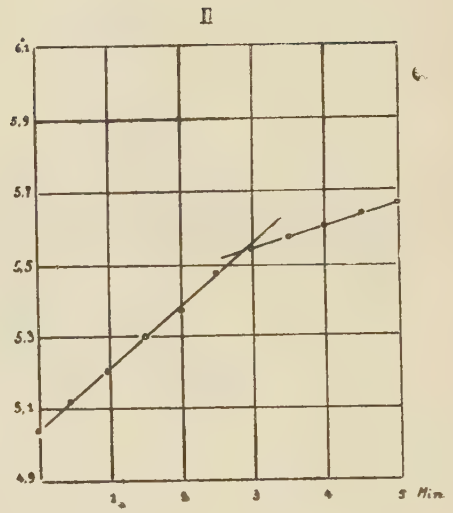
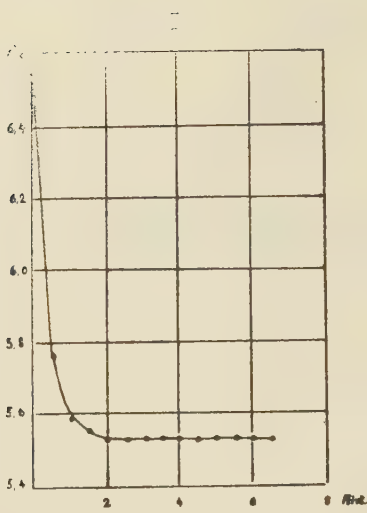
$$\text{OL} = 1,49$$

$$\text{d'où } M = \frac{5000}{8,78 \times 1,49} = 382$$

Eau pure distillée

$$n_{20}^D = 1,3330 \quad \frac{dn}{dt} = 0,00009 \text{ (15° à 25°)}$$

BENZENE

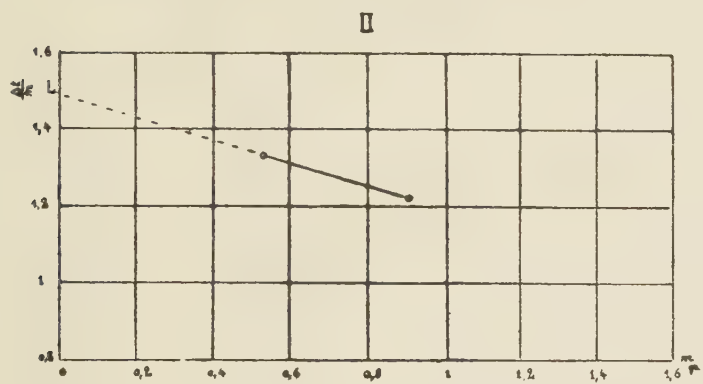
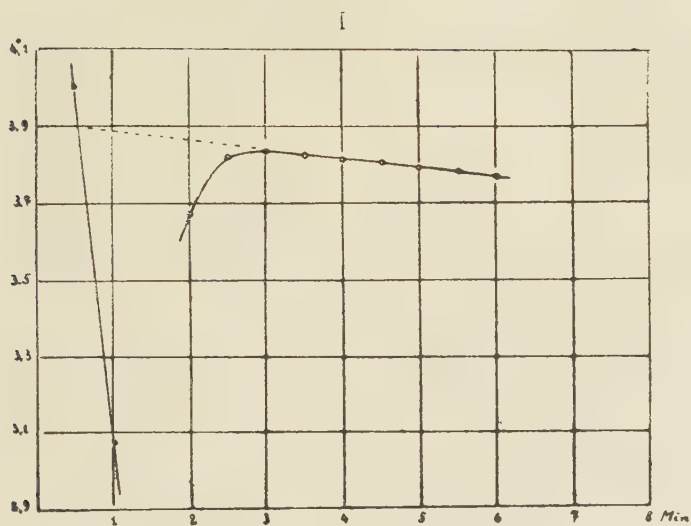


I. — Courbe de refroidissement.

II. — Courbe de réchauffement.

III. — Courbe d'onde de v. dans 10 cm³ de benzène.

IV. — Courbe d'onde de v. dans 10 cm³ de benzène.



I. — 1 gr. 461 d'huile de v. dans 10 cm³ de benzène.

II. — Détermination de OL

Mélanges d'aniline et de benzène

	Densité à 19°	Indice à 19°
10 % de B en vol.	1,01	1,5775
20 % »	0,999	1,5700
30 % »	0,982	1,5615
40 % »	0,974	1,5532
50 % »	0,963	1,5445
60 % »	0,944	1,5374
70 % »	0,926	1,5278
80 % »	0,912	1,5178
90 % »	0,898	1,5095

Les densités sont déterminées à 19° ; tous les indices sont ramenés à 19° en adoptant pour les mélanges la valeur

$$\text{moyenne de } \frac{dn}{dt} : - 5.10^{-4}.$$

Mélange de benzène et d'heptane

	Densité à 19°	Indice à 19°
10 % de B en vol.	0,729	1,4065
20 % »	0,745	1,4175
30 % »	0,763	1,4275
40 % »	0,777	1,4373
50 % »	0,794	1,4490
60 % »	0,814	1,4596
70 % »	0,830	1,4695
80 % »	0,848	1,4800
90 % »	0,865	1,4905

Les graphiques pour les mélanges d'aniline et de benzène aussi bien que ceux de benzène et d'heptane sont très sensiblement des droites joignant les indices ou les densités des constituants purs.

CHAPITRE II

Mélange ternaire Aniline - Heptane - Benzène

1° Zone de démixtion

Je fais des mélanges de benzène et d'heptane variant de 10 % à 90 % de benzène en volume et je les mets dans 9 flacons portant les étiquettes 10, 20... 90.

A des mélanges ainsi préparés, j'ajoute des volumes connus d'aniline de façon à faire varier la concentration volumétrique d'aniline de 10 % à 90 % par rapport à 10 cm³ de ternaires. Les tubes à essai contenant ces mélanges ternaires sont numérotés 11, 12... 21...

11, tube contenant 1 cm³ de mélange à 10 % de benzène

12, tube contenant 2 cm³ de mélange à 10 % de benzène

23, tube contenant 3 cm³ de mélange à 20 % de benzène

N°	B+E à 10% de B	Aniline	Observations
11	1 cm ³	9 cm ³	miscible
12	2	8	2 couches
13	3	7	"
14	4	6	"
15	5	5	"
16	6	4	"
17	7	3	"
18	8	2	"
19	9	1	"

21	1	9	miscible
22	2	8	2 couches
23	3	7	"
24	4	6	"
25	5	5	"
26	6	4	"
27	7	3	"
28	8	2	"
29	9	1	miscible

en commençant toujours par les 2 bouts et en serrant progressivement les intervalles :

31	1	9	miscible
32	2	8	2 couches
33	3	7	"
34	4	6	"
35	5	5	"
36	6	4	"
37	7	3	miscible

42	2	8	miscible
43	3	7	2 couches
44	4	6	"
45	5	5	miscible

Je précise ensuite la concentration des points de la courbe de démixtion.

Pour cela, je me sers de burettes de 10 cm³ graduées au 1/20. Par exemple, pour les 2 points se trouvant sur la ligne 10 % de benzène :

A 8 cm³ d'aniline, j'ajoute goutte à goutte et en agitant du mélange B + H à 10 % de B et

à 9 cm³ de carbures, j'ajoute goutte à goutte de l'aniline

(19)	+ 0,75 d'aniline	= 92,3 % de carbures
(12)	+ 1 de carbures	= 88,9 % d'aniline
(28)	+ 1,45 d'aniline	= 84,6 % de carbures
(22)	+ 1,2 de carbures	= 87 % d'aniline
(36)	+ 3,45 d'aniline	= 65 % de carbures
(32)	+ 1,40 de carbures	= 85 % d'aniline
(44)	+ 5,95 d'aniline	= 40,6 % de carbures
(43)	+ 3 de carbures	= 70 % d'aniline

Comme ces mélanges de liquides, en une assez bonne approximation, ne donnent lieu ni à contraction, ni à dilatation, un simple calcul donne à partir de ces déterminations la concentration pour chaque point de la courbe de démixtion

$$\text{Ex. : (19) : } \frac{900}{9 + 0,75} = 92,3 \text{ \% de carbures.}$$

$$(12) : \frac{800}{8 + 1} = 88,9 \text{ \% d'aniline.}$$

Pour déterminer les 2 points appartenant à la courbe de démixtion et se trouvant sur le côté aniline-heptane, j'agite un mélange de 20 cm³ d'aniline et de 20 cm³ d'heptane pendant 2 h. à l'agitateur mécanique. La détermination des densités et des indices des 2 couches permet de trouver approximativement leur composition, si on trace un graphique théorique aniline-heptane et qu'on en utilise les

extrémités. Les résultats donnés par la densité et l'indice sont très comparables :

Couche	Volume	Densité	H% en vol.	indice	H% en vol.
supérieure	18 cm ³ ,8	0,724	95,5%	1,4020	95,5%
inférieure	21 cm ³ ,2	0,978	9%	1,5685	10%

En précisant les concentrations avec 2 burettes au 1/20 contenant l'une de l'aniline, et l'autre de l'heptane qu'on laisse couler goutte à goutte dans 2 tubes à essai contenant 9 cm³ d'heptane et 9 cm³ d'aniline, j'ai :

$$\frac{900}{9 + 0,4} = 95,8 \text{ \% d'heptane}$$

$$\frac{100}{9 + 1} = 10 \text{ \% d'heptane}$$

Caractéristiques de la courbe

La courbe de démixtion est limitée par :

1. — La droite AA' coupant le côté HB à la division 42.

Donc un mélange de carbures où la concentration volumétrique en benzène est supérieure à 42 % (ou 47 % en poids) est toujours entièrement miscible à l'aniline.

2. — La droite HH' coupant AB à la division 57 (57 % en benzène).

3. — La parallèle MN au côté AH correspondant à 20,5 % en benzène.

2° Détermination des points conjugués

Je me sers des diagrammes aux coordonnées volumétriques.

1^{re} méthode. — J'agite pendant 1 heure le mélange de v cm³ d'aniline et v' cm³ de carbures à n % en volume de benzène. Je détermine la densité et l'indice des 2 couches en équilibre et j'en lis la composition sur le diagramme triangulaire où j'ai porté les lignes d'isoindice et d'isodensité. Ces lignes ont été tracées par interpolation à partir des densités et des indices d'un certain nombre de points de la courbe de démixtion. La détermination est néanmoins difficile pour les points situés près de la parallèle MN. J'ai alors fait les mesures avec des points voisins situés dans la zone d'homogénéité. Sur le tableau qui suit, ces points sont marqués d'une astérisque :

Benzène	Heptane	Aniline	D_4^{I9}	N_{I9}^D
9%	83%	8%	0,747	1,4166
17	68	15	0,785	1,4350
24	56	20	0,812	1,4580
25	45	30	0,846	1,4782
24	36	40	0,880	1,4979
20	30	50	0,912	1,5120
16	24	60	0,939	1,5309
12	18	70	0,959	1,5455
5	11	84	0,987	1,5626

Application

En partant des 3 mélanges ternaires suivants dont la concentration volumétrique en benzène est évidemment inférieure à 42 % :

I : Benzène 12 % — Heptane 28 % — Aniline 60 %

II : Benzène 15 % — Heptane 35 % — Aniline 50 %

III : Benzène 18 % — Heptane 42 % — Aniline 40 %

et en étudiant les 2 couches de chaque mélange, j'ai,
en volume :

Essai	Couche	Indice I ₉ ^o	Densité	Benzène	Heptane	Aniline
I	supérieure	1,4255	0,767	13,7 %	75 %	11,3 %
	inférieure	1,5370	0,946	15 %	22 %	63 %
II	supérieure	1,4195	0,755	11,2 %	79,8 %	9 %
	inférieure	1,5465	0,961	11,5 %	17,5 %	71 %
III	supérieure	1,4390	0,791	17,5 %	65,5 %	17 %
	inférieure	1,5250	0,924	18,1 %	28 %	53,9 %

Comme vérification, je joins les 2 points conjugués A₁ et A₂ et je coupe la droite A₁A₂ par la parallèle (à la base HB) correspondant à la proportion initiale de l'aniline par rapport au volume total. J'obtiens le point R. AR prolongé jusqu'au côté HB donne la proportion expérimentale en benzène. En comparant avec la proportion réelle, j'ai constaté que l'erreur est au maximum de 2 %.

2^e méthode. — Dans les 2 couches en équilibre, j'ajoute de l'acide sulfurique dilué qui élimine l'aniline. Je sépare par centrifugation le sulfate d'aniline du mélange de carbures dont la détermination des indices et densités me permet d'en connaître la composition grâce aux graphiques heptane-benzène. En joignant le sommet A au point de la base BH correspondant à cette composition, j'ai une droite qui coupe la courbe de démixtion en 2 points dont l'un est le point conjugué cherché : la couche supérieure contenant peu d'aniline, le point conjugué correspondant est vers la partie inférieure de la courbe. C'est l'inverse pour la couche inférieure.

Voici un essai fait suivant cette méthode :

couche supérieure, après élimination de l'aniline
indice du binaire : 1,4098 soit composition en benzène 12 %

$$\text{point conjugué } B_1 \left\{ \begin{array}{l} 11,1 \text{ \% de B} \\ 81,2 \text{ \% d'H} \\ 7,7 \text{ \% d'A} \end{array} \right.$$

couche inférieure contenant une grande proportion d'aniline.

Il faut ajouter un grand excès d'eau pour dissoudre une partie de sulfate d'aniline dont le précipité volumineux enserre tout le liquide. Bien centrifuger.

indice du binaire : 1,4424 soit composition en benzène 44 %

$$\text{point conjugué } B_2 \left\{ \begin{array}{l} 12,6 \text{ \% de B} \\ 46,2 \text{ \% d'H} \\ 71,2 \text{ \% d'A} \end{array} \right.$$

Point critique de dissolution

Le point critique de dissolution s'obtient en faisant un grand nombre de droites conjuguées et en déterminant à la limite la tangente à la courbe de démixtion. Le point de tangence est le point critique de dissolution.

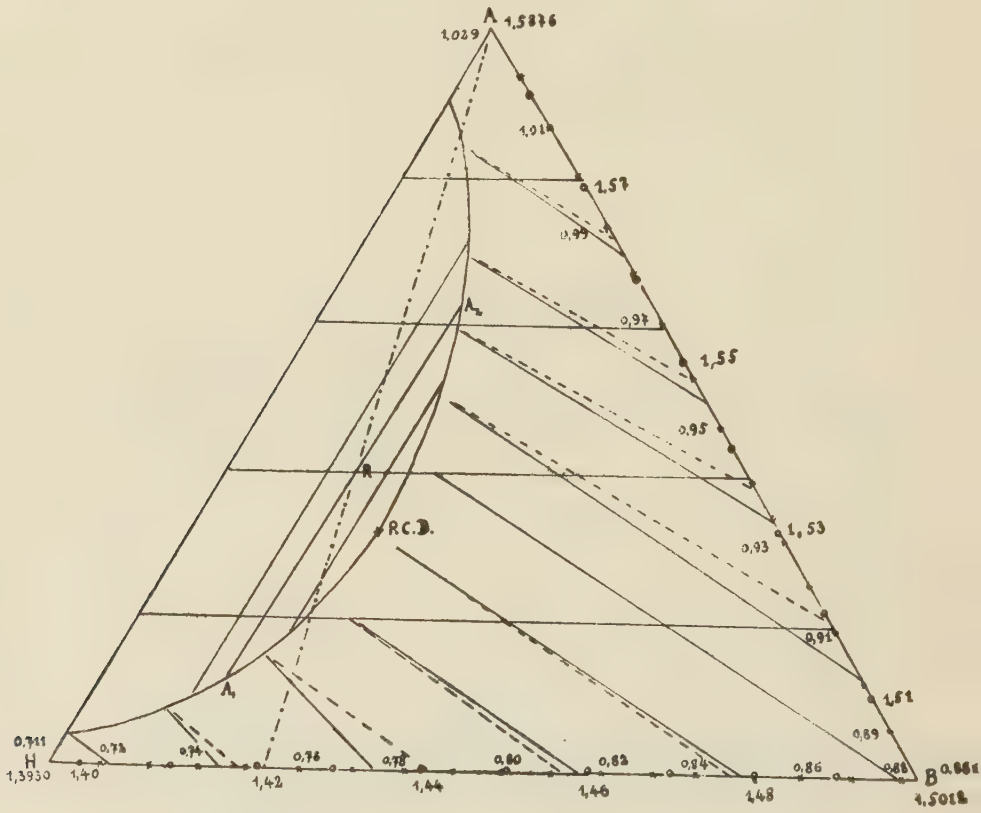
Pour le mélange aniline — heptane — benzène, il correspond à :

$$\left. \begin{array}{l} 33,5 \text{ d'aniline} \\ 20,5 \text{ de benzène} \\ 46,0 \text{ d'heptane} \end{array} \right\} \text{ en coordonnées volumétriques}$$

Par calcul, on peut tracer les mêmes graphiques en prenant des coordonnées pondérales ; mais, par suite de la forte densité de l'aniline, les lignes de points conjugués sont moins rabattues dans la direction de la base HB du triangle.

ANILINE — HEPTANE — BENZENE

Points conjugués. — Lignes d'isoindice et d'isodensité.



CHAPITRE III

Influence de la structure moléculaire

Pour étudier l'influence de la structure moléculaire des composants du ternaire hétérogène, j'ai successivement remplacé le benzène par le toluène, l'éthylbenzène, le pseudocumène, le mésitylène, et l'heptane par l'huile de vaseline.

Système aniline — heptane — toluène

Zone de démixtion.

Après avoir déterminé approximativement la zone de démixtion, je précise la concentration des points de la courbe :

(19)	+	0,8	d'aniline	=	92	%	de carbures
(12)	+	1	de carbures	=	88,9	%	d'aniline
(28)	+	1,5	d'aniline	=	84,2	%	de carbures
(22)	+	1,2	de carbures	=	87	%	d'aniline
(37)	+	2,9	d'aniline	=	70,4	%	de carbures
(32)	+	1,55	de carbures	=	84	%	d'aniline
(44)	+	4,4	d'aniline	=	48,2	%	de carbures
(43)	+	1,9	de carbures	=	78,0	%	d'aniline

Points conjugués et point critique de dissolution
Méthode des lignes d'isoindice et d'isodensité

Toluène	Heptane	Aniline	D_4^{I9}	D_{I9}^D
9%	83%	8%	0,747	1,4179
17	67	16	0,780	1,4370
22 *	53	25	0,817	1,4562
28 *	42	30	0,852	1,4770
24 *	36	40	0,877	1,4990
22 *	33	45	0,894	1,4987
20	29	51	0,918	1,5164
17 *	18	65	0,952	1,5367
9	13	78	0,980	1,5521

Les points marqués d'une astérisque se trouvent dans la zone d'homogénéité, au voisinage de la courbe.

Essai	Couche	D_{I9}^D	D_4^{I9}	Toluène	Heptane	Aniline
I	supérieure	1,4224	0,757	11,8 %	78,2 %	10 %
	inférieure	1,5521	0,981	8,5	12,8	78,7
II	supérieure	1,4328	0,773	15,5	70,6	13,9
	inférieure	1,5361	0,949	15	19	66
III	supérieure	1,4424	0,788	18,3	63,2	18,5
	inférieure	1,5271	0,929	18	25	57

L'essai I est fait avec :

20 cm³ d'aniline + 20 cm³ de H + T à 20 % de toluène

L'essai II est fait avec :

20 cm³ d'aniline + 20 cm³ de H + T à 30 % de toluène.

L'essai III est fait avec :

16 cm³ d'aniline + 24 cm³ de H + T à 30 % de toluène

Le point critique de dissolution correspond à

34,5 d'aniline	} en coordonnées volumétriques
21,5 de toluène	
44 de heptane	

Système aniline — heptane — éthylbenzène

Zone de démixtion.

(19)	+	0,95	=	91	% de carbures
(12)	+	1,3	=	86	% d'aniline
(36)	+	3,4	=	63,8	% de carbures
(32)	+	2	=	20	% d'aniline
(43)	+	2,9	=	62,5	% id.

Système aniline — heptane — pseudocumène

Le pseudocumène est le triméthylbenzène 1, 2, 4.

Zone de démixtion.

(19)	+	0,8 d'A	=	92	% de carbures
(38)	+	1,9 d'A	=	80,6	% . »
(46)	+	2,9 d'A	=	67,5	% . »
(42)	+	1,4 de c.	=	83,4	% d'aniline
(54)	+	4,8 d'A	=	45,5	% de carbures
(53)	+	2,1 de c.	=	77	% d'aniline.

*Points conjugués et point critique de dissolution
Méthode de l'élimination de l'aniline par SO^4H^2 dilué*

Essai	Couche	n_D	D_4	Pseudoc.	Heptane	Aniline
I	supérieure	1,4319	0,769	25 %	54 %	21 %
	inférieure	1,4550	0,809	16,3	15,2	68,5
II	supérieure	1,4381	0,780	16,7	55,3	28
	inférieure	1,4583	0,806	18	17	65

L'essai I est fait avec :

10 cm³ d'aniline et 10 cm³ de carbures à 40 % de pseudocumène.

L'essai II est fait avec :

8 cm³ d'aniline et 12 cm³ de carbures à 40 % de pseudocumène.

Le point critique de dissolution correspond à

46 d'aniline	} en coordonnées volumétriques
25,5 pseudocumène	
28,5 d'heptane	

Système aniline — heptane — mésitylène

Le mésitylène est un isomère du pseudocumène. Le triméthylbenzène a 3 isomères :

$\text{C}^6 \text{H}^3 (\text{CH}^3)^3$	1, 2, 3 Hemimellitène
	1, 2, 4 Pseudocumène
	1, 3, 5 Mésitylène
(19)	+ 0,75 = 93 % de carbures
(37)	+ 1,8 = 79,3 % id.
(46)	+ 3,45 = 63,5 % id.
(42)	+ 1,9 = 81 % d'aniline

Système aniline — huile de vaseline — benzène

Le chauffage central étant supprimé au mois d'avril, ces

mesures ont été faites à la température du laboratoire $14^{\circ} \pm 1^{\circ}$.

Zone de démixtion.

L'huile de vaseline présentant une grande viscosité, sa manipulation est longue, l'écoulement de 10 cm³ par exemple de cette huile contenus dans une burette nécessite environ 5 minutes.

(19)	+	0,4	=	95,7 %	de carbures
(39)	+	1	=	90 %	id.
(48)	+	1,7	=	82,5 %	id.
(66)	+	2,9	=	67,4 %	id.
(76)	+	3,95	=	60,1 %	id.
(85)	+	5	=	50 %	id.

La concentration des points se trouvant sur le côté aniline — huile de vaseline est obtenue en agitant pendant 2 heures un mélange de 20 cm³ d'aniline et 20 cm³ d'huile de vaseline puis en mesurant les indices des 2 couches.

n_{14}^D couche supérieure 1,4820 = 2 % d'aniline
couche inférieure 1,5860 = 1 % d'huile de vase-

line.

Points conjugués et point critique de dissolution

Élimination de l'aniline

En faisant l'essai I avec :

6 cm³ d'aniline et 14 cm³ de carbures à 40 % de benzène

L'essai II avec :

8 cm³ d'aniline et 12 cm³ de carbures à 60 % de benzène

Essai	Couche	D n_{14}	Benzène	Huile de vaseline	Aniline
I	supérieure	1,4827	12%	83,9%	4,5%
	inférieure	1,4981	38,4	13	48,6
II	supérieure	1,4851	19,2	74,3	6,5
	inférieure	1,4972	39	15	46

D'autres essais ont été faits, mais dans les couches inférieures très riches en aniline, l'acide sulfurique détermine un précipité colloïdal très abondant et même après centrifugation énergique et addition d'eau il est difficile de séparer quelques cm³ de mélange de carbures. Il suffirait alors de joindre le point conjugué donné par la phase supérieure (pauvre en aniline) au point représentatif du mélange ternaire de départ.

Le point critique de dissolution correspond à

26,5 d'aniline	} en coordonnées volumétriques
39,5 de benzène	
34 d'huile de v.	

Système aniline — huile de vaseline — pseudocumène

Zone de démixtion.

(29)	+	0,4	=	95,7 %	de carbures.
(48)	+	1,1	=	87,9 %	id.
(67)	+	2,6	=	73 %	id.
(84)	+	4,6	=	46,5 %	id.
(93)	+	3	=	30 %	id.

Droites conjuguées et point critique de dissolution.

J'ai fait 2 essais avec :

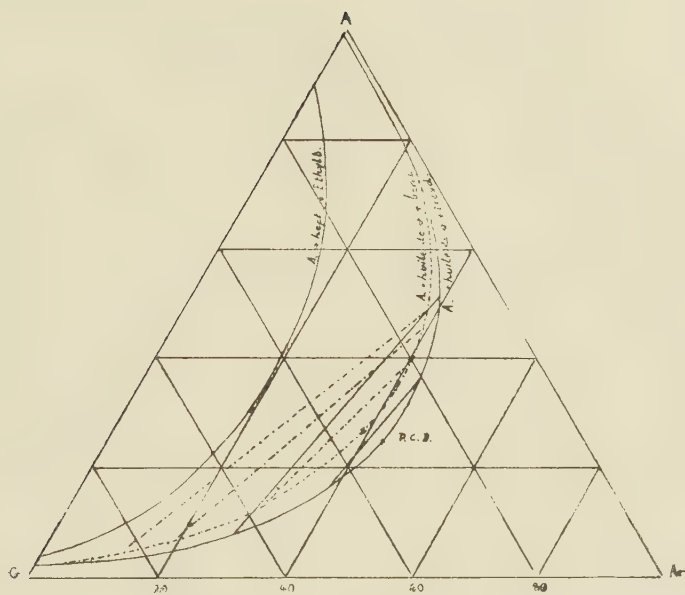
8 cm³ d'aniline et 12 cm³ de carbures à 60 % de pseudocumène.

6 cm³ d'aniline et 14 cm³ de carbures à 60 % de pseudocumène.

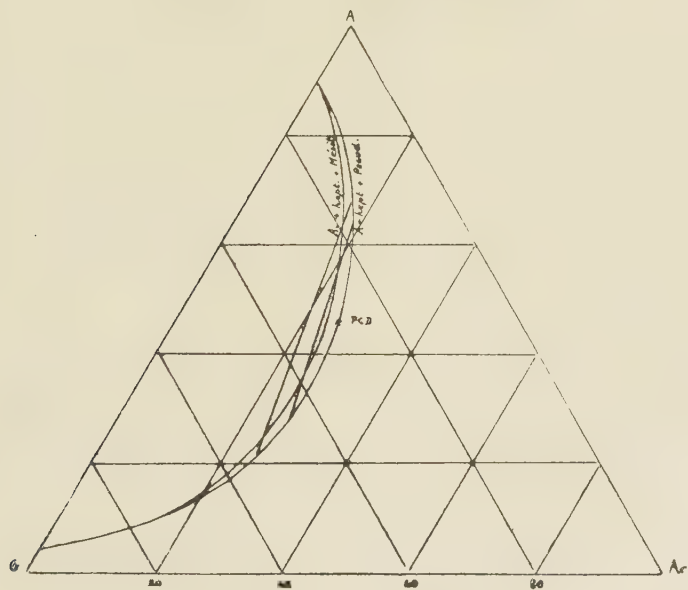
Essai	Couche	D n _D ¹⁴	Pseudocumène	Huile de vaseline	Aniline
I	supérieure	1,4876	28%	64%	8%
	inférieure	1,4998	39	II	50
II	supérieure	1,4915	38	46	16
	inférieure	1,4970	42,3	21,1	35,6

Le point critique de dissolution correspond à :

27 % d'aniline	} en volume
44 % de pseudocumène	
29 % d'huile de vaseline	



Influence de la masse moléculaire.



Influence de l'isomérisie

Intervention de la polarité des molécules dans les mélanges de liquides

On sait que les solutions de plus en plus concentrées d'un corps polaire dans un solvant non polaire sont le siège des phénomènes nouveaux, en étudiant la polarisation d'orientation.

Ainsi, en observant dans divers solvants non polaires, la variation de la polarisation moléculaire avec la fraction molaire, on constate que : l'éther a une P.M. à peu près constante ; celle de l'acétone, du chlorobenzène décroît régulièrement depuis la solution étendue jusqu'au corps pur ; celle des alcools possède un maximum et un minimum. Pour expliquer ces variations, les physiciens et les chimistes ont développé deux points de vue différents : les physiciens considèrent les variations de la polarisation d'orientation comme une manifestation du champ moléculaire (ou de la pression interne) des dipôles ; les chimistes imaginent que la substance polaire est « associée » dans les solutions concentrées pour donner des polymères définis, en particulier des molécules doubles [voir Darmois (11)].

Il serait intéressant d'étendre cette étude aux mélanges ternaires précédents et de voir l'influence mutuelle de leurs constituants. En ce qui concerne ces mélanges, à part l'aniline qui possède un moment assez élevé ($1,56 \times 10^{-18}$ μ) les autres constituants ont un moment nul ou très faible :

— Les paraffines mêmes dépourvues de symétrie n'ont pas de moment, il en est de même pour le cyclohexane et ses homologues supérieurs.

— Le benzène n'est pas polaire par suite de sa structure symétrique. Quand on rompt cette symétrie en substituant à l'hydrogène un radical hydrocarboné saturé (toluène, éthylbenzène, pseudocumène, mésitylène...) on fait apparaître, un moment permanent très faible (environ $0,4 \times 10^{-18}$) qui paraît indépendant de la lourdeur du groupe substitué.

Ces notions pourraient servir d'amorce à une de mes prochaines études.

CHAPITRE IV

Influence de la température

La température critique de dissolution de l'heptane dans l'aniline étant de 70° et celle de l'huile de vaseline $124^{\circ}5$, lorsqu'on augmente la température d'expérience, la solubilité dans l'aniline des mélanges binaires carbures gras — carbures aromatiques considérés doit augmenter et par conséquent la zone d'hétérogénéité du ternaire diminuer. Le contraire doit avoir lieu quand on abaisse la température. Il serait intéressant de chercher à voir l'action combinée de la structure moléculaire et de la température, et à voir en particulier comment se comportent en fonction de la température les cyclo-paraffiniques qui tiennent à la fois des aliphatiques et des aromatiques.

Les températures utilisées sont 0° , 40° , 50° , sans compter les expériences précédentes faites à la température du laboratoire.

Pour travailler à 0° , j'utilise de la glace concassée mise dans un vase Dewar. 10 cm³ de ternaire contenus dans un tube à essai plongé dans la glace prennent la température 0° au bout de 4 ou 5 minutes. J'utilise pour les mesures à 40° et 50° un thermostat constitué par une masse de 10 litres d'eau environ placée dans un récipient en tôle émaillée, calorifugé avec une enveloppe de feutre. L'eau est agitée par un moulinet à ailettes actionné par un moteur

électrique de $\frac{1}{20}$ CV. La température du bain est maintenue

uniforme par un dispositif de régulation électrique comprenant :

— un circuit de réglage : batterie d'accumulateurs et thermorégulateur à toluène presque entièrement immergé dans le bain thermostatique,

— un circuit de chauffage alimenté par du courant alternatif et constitué par une résistance plongeant dans le bain,

— un relai électromagnétique actionné par le courant de réglage et qui commande le courant de chauffage.

Le graphique de la température en fonction du temps est grossièrement périodique ; il montre que les maxima et minima de température présentent un léger retard sur l'ouverture et la fermeture du courant de chauffage, ce décalage étant dû à l'inertie de la masse d'eau. La température de la salle est de $15^{\circ} \pm 1$. Les écarts extrêmes enregistrés du bain atteignent $1/20$ de degré quand l'appareil fonctionne à 40° et $1/15$ de degré quand l'appareil fonctionne à 50° . Cette précision est plus que suffisante pour mes mesures.

Aniline — heptane — benzène à 0°

(19)	+	0,45	=	95,2 %	de carbures
(31)	+	1	=	90 %	d'aniline
(38)	+	1,75	=	82 %	de carbures
(46)	+	3	=	66,6 %	id.
(52)	(6 + 1,75)	=	22,6 %		id.

Les 2 points sur le côté aniline-heptane sont donnés par les pourcentages ;

9 cm ³ A	+	0 cm ³ 65 H	=	6,3 %	d'heptane
9 cm ³ H	+	0 cm ³ 15 A	=	1,6 %	d'aniline

Aniline — heptane — toluène à 0°

(19)	+	0,4	=	95,7 %	de carbures
(38)	+	1,3	=	86 %	id.

(31)	+	1	=	10	%	id.
(47)	+	3	=	70	%	id.
(55)	+	5	=	50	%	id.
(52)	+	1,6	=	83,3	%	d'aniline

Aniline — heptane — Ethylbenzène à 0°

(19)	+	0,45	=	95,2	%	de carbures
(38)	(7 + 1,2)	=	85,4	%	id.	
(47)	(6 + 1,4)	=	71,4	%	id.	
(54)	(4 + 4)	=	50	%	id.	
(52)	+	1,9	=	80,1	%	d'aniline

Aniline — huile de vaseline — benzène à 0°

(39)	(8 + 0,6)	=	93,1	%	de carbures
(48)	+ 1	=	88 8	%	id.
(67)	+ 2,35	=	75,2	%	id.
(85)	+ 3,55	=	58,5	%	id.
(94)	+ 5	=	44,4	%	id.

Les 2 points sur le côté aniline — huile de vaseline sont donnés par les pourcentages :

9 cm ³ HV	+	0,1	=	1	%	d'aniline
9 cm ³ A	+	traces HV	=	0	%	d'HV

Aniline — huile de vaseline pseudocumène à 0°

(29)	+	0,3	=	96,6	%	de carbures
(49)	+	0,95	=	91	%	id.
(68)	+	2	=	80	%	id.
(85)	+	3,9	=	56,2	%	id.
(94)	+	5,85	=	40,5	%	id.

Aniline — heptane — Benzène à 40°

(18)	8	+	1,6	=	83,3	%	de carbures
(26)	6	+	3,9	=	60,7	%	id.
(23)	8 ^A	+	2,6	=	24,5	%	id.

Les 2 points sur le côté aniline-heptane sont donnés par les pourcentages :

$$\begin{array}{lcl} 5 \text{ cm}^3 \text{ A} + 0,95 = 16,3 \text{ \% d'heptane} \\ 5 \quad \quad \text{H} + 0,5 = 9,1 \text{ \% d'aniline} \end{array}$$

Aniline — heptane — toluène à 40°

$$\begin{array}{lcl} (18) & 3,6 + 0,7 = 83,7 \text{ \% de carbures} \\ (26) & 6 \quad + 3,8 = 61,3 \text{ \%} \quad \text{id.} \\ (23) & 8 \quad + 2,5 = 23,8 \text{ \%} \quad \text{id.} \end{array}$$

Aniline — heptane — éthylbenzène à 40°

$$\begin{array}{lcl} (18) & 8 \quad + 1,4 = 83,3 \text{ \% de carbures} \\ (26) & 4 \quad + 2,4 = 62,5 \text{ \%} \quad \text{id.} \\ (23) & 6,2 + 1,9 = 23,4 \text{ \%} \quad \text{id.} \end{array}$$

Aniline — huile de vaseline — benzène à 40°

$$\begin{array}{lcl} (19) & 9 + 1 = 90 \text{ \% de carbures} \\ (38) & 6 + 7,4 = 81 \text{ \%} \quad \text{id.} \\ (47) & 7 + 2,9 = 70,8 \text{ \%} \quad \text{id.} \\ (65) & 5 + 4,2 = 54,3 \text{ \%} \quad \text{id.} \\ (69) & 8 + 0,5 = 94,1 \text{ \%} \quad \text{id.} \\ (74) & 5 + 6,8 = 42,4 \text{ \%} \quad \text{id.} \\ (71) & 9 + 1 = 10 \text{ \%} \quad \text{id.} \end{array}$$

Les 2 points pris sur le côté aniline — huile de vaseline sont donnés par les pourcentages :

$$\begin{array}{lcl} 6 \text{ A} \quad + 0,2 = 3,2 \text{ \% d'huile de vaseline} \\ 6 \text{ HV} + 0,5 = 8,5 \text{ \% d'aniline} \end{array}$$

Aniline — huile de vaseline — pseudocumène à 40°

$$\begin{array}{lcl} (28) & 6 \quad + 0,9 = 86,9 \text{ \% de carbures} \\ (47) & 7 \quad + 2 \quad = 77,7 \text{ \%} \quad \text{id.} \\ (65) & 3,4 + 2,9 = 54 \text{ \%} \quad \text{id.} \\ (82) & 7^A + 1,3 = 84,3 \text{ \% d'aniline} \end{array}$$

Aniline — heptane — benzène à 50°

$$\begin{array}{lcl} (26) & 6^C + 3,95 = 61 \text{ \% de carbures} \\ (23) & 7^A + 2,9 = 72 \text{ \% d'aniline} \end{array}$$

Les 2 points sur le côté aniline-heptane sont donnés par les pourcentages :

$$5^A + 1,15 = 18 \% \text{ d'heptane}$$

$$5^H + 0,75 = 13 \% \text{ d'aniline}$$

Aniline — huile de vaseline — benzène à 50°

$$(41) \quad 5^A + 0,4 = 92,6 \% \text{ d'aniline}$$

$$(46) \quad 5^C + 3 = 62,5 \% \text{ de carbures}$$

Les 2 points sur le côté aniline — huile de vaseline sont donnés par les pourcentages :

$$5^A + 0,25 = 4,8 \% \text{ d'huile de v.}$$

$$5 \text{ HV} + 0,5 = 9,7 \% \text{ d'aniline}$$

Cas du cyclohexane

Le cyclohexane est un hydrure de benzène mais malgré la présence du cycle fermé ses propriétés chimiques comme celles de ses dérivés le rapprochent beaucoup plus des composés aliphatiques que des composés aromatiques. Néanmoins ses constantes physiques sont très voisines de celles du benzène : il se congèle à 6°5 et bout à 80°. Le cyclohexane et ses homologues se rencontrent abondamment dans les pétroles de Russie et on leur donne le nom de naphthènes.

Le cyclohexane est miscible à l'aniline au-dessus de 31° donc dans le système ternaire, il se comporte comme hydrocarbure gras au-dessous de 31° et comme hydrocarbure aromatique au-dessus.

Aniline — heptane — cyclohexane à 11°

$$(29) \quad 5^C + 0,3 = 5,7 \% \text{ d'aniline}$$

$$(21) \quad 5^A + 0,55 = 10 \% \text{ de carbures}$$

$$(49) \quad 5^C + 0,35 = 6,6 \% \text{ d'aniline}$$

$$(42) \quad 5^A + 0,6 = 11 \% \text{ de carbures}$$

$$(69) \quad 5^C + 0,375 = 7 \% \text{ d'aniline}$$

$$(62) \quad 5^A + 0,8 = 13,7 \% \text{ de carbures}$$

$$(89) \quad 5^c + 0,45 = 8,2 \text{ \% d'aniline}$$

$$(82) \quad 5^A + 1 = 16,6 \text{ \% de carbures}$$

Les 2 points sur le côté aniline-heptane sont donnés par :

$$5^A + 0,5 = 9,7 \text{ \% d'heptane}$$

$$5^{c.h.} + 0,2 = 3,8 \text{ \% d'aniline}$$

Les points sur le côté aniline-cyclohexane sont donnés par :

$$5^{c.h.} + 0,65 = 9,7 \text{ \% d'aniline}$$

$$5^A + 1,4 = 21,9 \text{ \% de cyclohexane}$$

Aniline — heptane — cyclohexane à 40°

$$(28) \quad 5^c + 0,65 = 88,8 \text{ \% de carbures}$$

$$(22) \quad 5^A + 1 = 83,3 \text{ \% d'aniline}$$

$$(48) \quad 5^c + 0,75 = 87 \text{ \% de carbures}$$

$$(43) \quad 5^A + 1,45 = 78 \text{ \% d'aniline}$$

$$(68) \quad 5^c + 1,1 = 81,6 \text{ \% de carbures}$$

$$(63) \quad 5^A + 2 = 71,4 \text{ \% d'aniline}$$

$$(77) \quad 5^c + 2,1 = 70 \text{ \% de carbures}$$

$$(74) \quad 5^A + 2,5 = 66 \text{ \% d'aniline}$$

Les 2 points sur le côté aniline-heptane sont donnés par :

$$5^A + 1 = 16,7 \text{ \% d'heptane}$$

$$5^c + 0,5 = 9,1 \text{ \% d'aniline}$$

Aniline — heptane — cyclohexane à 50°

$$(28) \quad 5^c + 0,9 = 84,8 \text{ \% de carbures}$$

$$(22) \quad 5^A + 1,25 = 80 \text{ \% d'aniline}$$

$$(47) \quad 5^c + 1,35 = 78,4 \text{ \% de carbures}$$

$$(43) \quad 5^A + 1,85 = 73 \text{ \% d'aniline}$$

$$(56) \quad 5^c + 3,1 = 61,5 \text{ \% de carbures}$$

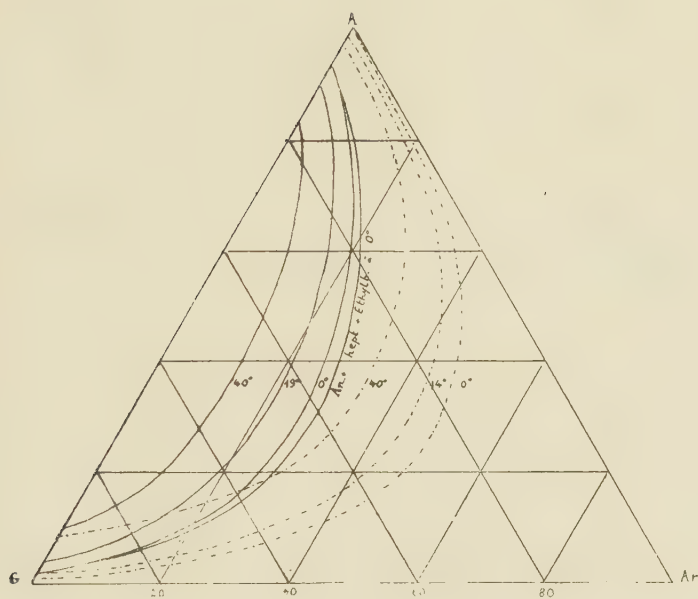
$$(54) \quad 5^A + 3 = 62,5 \text{ \% d'aniline}$$

Les 2 points sur le côté aniline-heptane sont donnés par :

$$5^A + 1,15 = 18 \text{ \% de carbures}$$

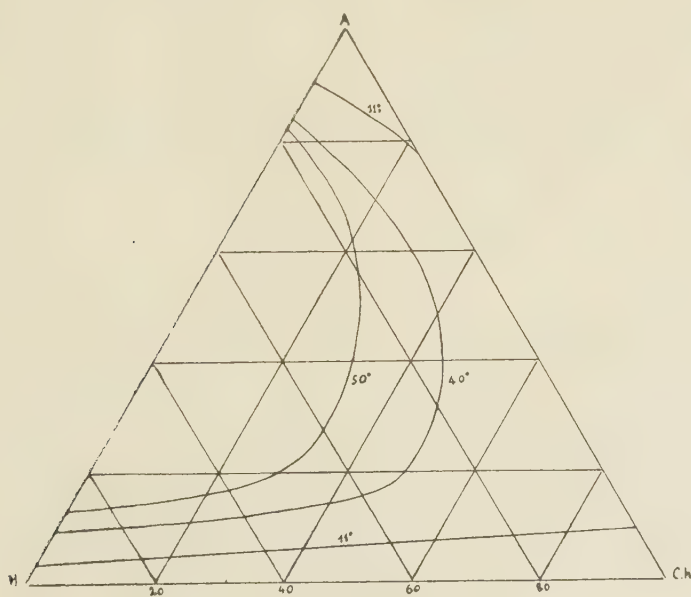
$$5^c + 0,75 = 13 \text{ \% d'aniline}$$

Evidemment, en faisant augmenter successivement la température, quand elle atteint 31°, nous devrions avoir une courbe tangente au côté A — CH.



Influence de la température

- aniline — heptane — benzène.
 - - - - aniline — huile de v. — pseudocumène.



Cas du cyclohexane.

CHAPITRE V

Evaluation des erreurs dans le dosage des dérivés aromatiques par extraction

Nous avons vu dans les 2 chapitres précédents l'intervention de la structure des corps gras ou aromatiques et de la température dans l'entraînement avec le liquide d'extraction des carbures saturés, entraînement qui fausse nécessairement les résultats dans les dosages des aromatiques.

Dans ce chapitre, j'évalue l'erreur absolue, en plus ou en moins introduite dans la détermination du pourcentage d'aromatique à l'aide d'un volume de solvant sélectif égal au volume du liquide hydrocarboné (heptane-benzène, heptane-pseudocumène, huile de vaseline-benzène, cyclohexane-heptane) après avoir agité jusqu'à l'équilibre 10 cm³ de solvant et 10 cm³ de carbures, je détermine la perte de volume de la couche légère et je compare avec le pourcentage réel d'aromatiques. Voici les résultats, en opérant à 15° :

Dosage avec l'aniline

Heptane — Benzène

$\% B$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Perte de volume	1	1,2	2,2	3,65	5,6	10	10	10	10	10	10
Volume réel	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Erreur	1	0,2	0,2	0,65	1,6	5	4	3	2	1	0

Heptane — Pseudocumène

% C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Perte de volume	1	1	1,2	1,3	1,4	1,7	2	2,3	2,7	3,1	3,6
Volume réel	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Erreur	1	0	-0,8	-1,7	-2,6	-3,3	-4	-4,7	-5,3	-5,9	-6,4

Huile de vaseline — Benzène

% B	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Perte de volume	0,2	0,9	1,6	2,4	3,4	4,5	5,6	7,2	9,6	10	10
Volume réel	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Erreur	0,2	-0,1	-0,4	-0,6	-0,6	-0,5	-0,4	0,2	1,6	1	0

Heptane — Cyclohexane

% PC ¹⁰⁰	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Perte de volume	1	1	1,5	2,4	4,1	9,25	10	10	10	10	10
Volume réel	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Erreur	1	0	-0,5	-0,6	0,1	4,25	4	3	2	1	0

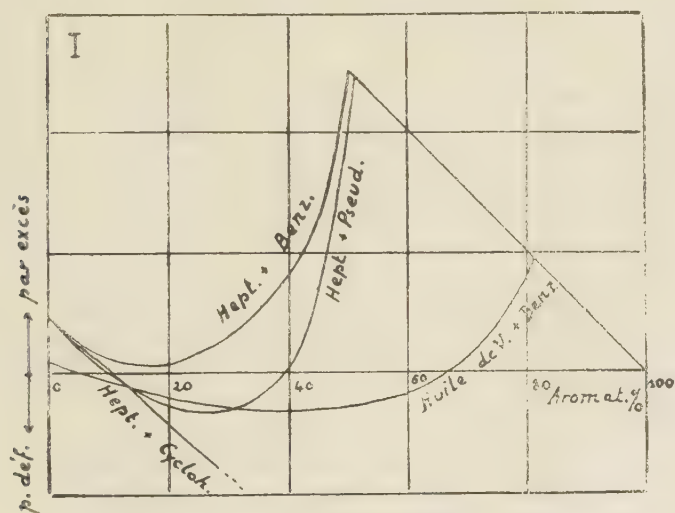
Dosage avec l'aniline saturée d'eau

Holde et son collaborateur Weill ont eu l'idée d'employer de l'aniline saturée d'eau parce qu'elle dissout moins de paraffine (8).

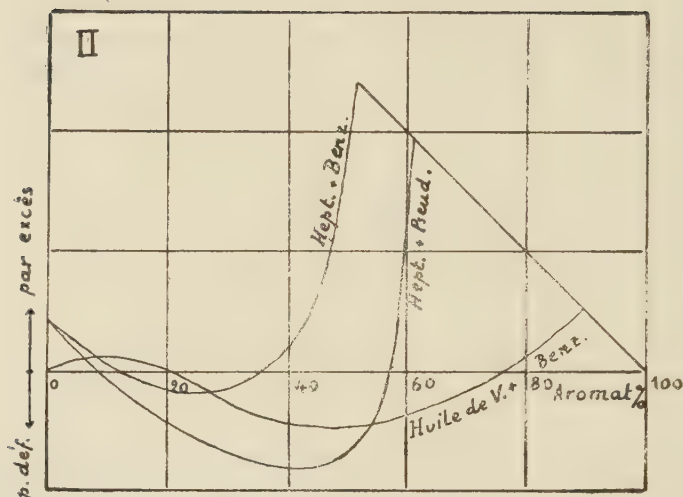
Pour voir quelle précision comporte la mesure avec cette substance, j'ai agité jusqu'à l'équilibre 100 cm³ d'aniline et 100 cm³ d'eau. L'analyse des deux phases aqueuse et anilique en donne la composition suivante, l'expérience étant faite à 16° :

	Phase aqueuse		Phase anilique	
	% en vol.	% en poids	% en vol.	% en poids
	eau aniline	96,7 3,3	96,5 3,5	5,2 94,8

En agitant 10 cm³ de l'aniline aqueuse et 10 cm³ de mélange hydrocarboné, je détermine de nouveau les erreurs en plus ou en moins. La séparation en 2 couches est beaucoup moins nette qu'avec l'aniline pure et un abaissement de 1° suffit pour faire adhérer l'aniline aqueuse aux parois des flacons et des burettes.



Dosage avec l'aniline.



Dosage avec l'aniline aqueuse.

Dosage avec le nitrométhane

En essayant d'autres solvants sélectifs que ceux utilisés jusqu'ici dans l'industrie, j'ai remarqué que le nitrométhane qui est miscible au benzène dissout relativement très peu de paraffine. Sa préparation est facile ; tandis que les iodures alcooliques en général en réagissant sur le nitrite d'argent donnent naissance à 2 isomères, l'éther nitreux et le dérivé nitré, l'iodeure de méthyle traité par l'azotite d'argent, donne uniquement du nitrométhane. On le prépare aussi par l'action du nitrite de sodium sur le mono-chloracétate de sodium (Kolbe) (12).

Le nitrométhane donne avec les mélanges carbures gras-carbures aromatiques, une zone de démixtion plus large que celle de l'aniline. En opérant avec le mélange heptane-benzène, j'ai :

- (11) $5^{NM} + 0,2 = 96,4$ % de nitrométhane
- (19) $5^c + 0,25 = 96$ % de carbures
- (31) $5^{NM} + 0,35 = 94$ % de nitrométhane

(39)	5 ^c	+ 0,45	= 92,6 %	de carbures
(51)	5 ^{NM}	+ 0,5	= 90,9 %	de nitrométhane
(57)	5 ^c	+ 1,7	= 74,6 %	de carbures
(62)	5 ^{NM}	+ 0,65	= 88,8 %	de nitrométhane
(65)	5 ^c	+ 3,4	= 59,5 %	de carbures
(73)	5 ^{NM}	+ 1,4	= 78,1 %	de nitrométhane
(74)	5 ^c	+ 6,9	= 42 %	de carbures

Les 2 points sur le côté nitrométhane-heptane sont donnés par les pourcentages :

5 ^{NM}	+ 0,25	= 4 %	d'heptane
5 ^H	+ 0,25	= 4 %	de nitrométhane

Le mélange huile de vaseline-benzène donne :

(39)	5 ^c	+ 0,25	= 96 %	de carbures
(68)	5 ^c	+ 0,9	= 86,9 %	id.
(61)	5 ^{NM}	+ 0,2	= 96,4 %	de nitrométhane
(77)	5 ^c	+ 1,4	= 78,1 %	de carbures
(71)	5 ^{NM}	+ 0,35	= 94 %	de nitrométhane
(96)	5 ^c	+ 3,2	= 60,9 %	de carbures
(91)	5 ^{NM}	+ 0,4	= 93 %	de nitrométhane

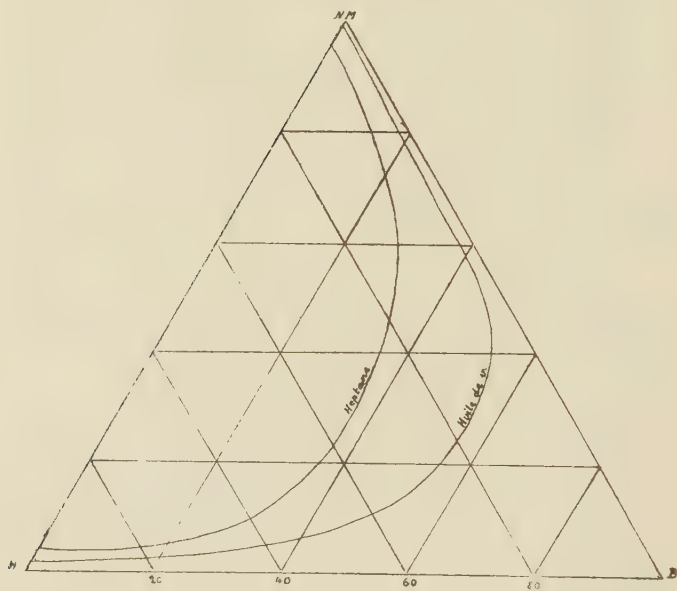
Les 2 points sur le côté nitrométhane-huile de vaseline sont donnés par les pourcentages :

5 ^{NM}	+ 0,1	= 1 %	d'huile de vaseline
5 ^{HV}	+ 0,1	= 1 %	de nitrométhane

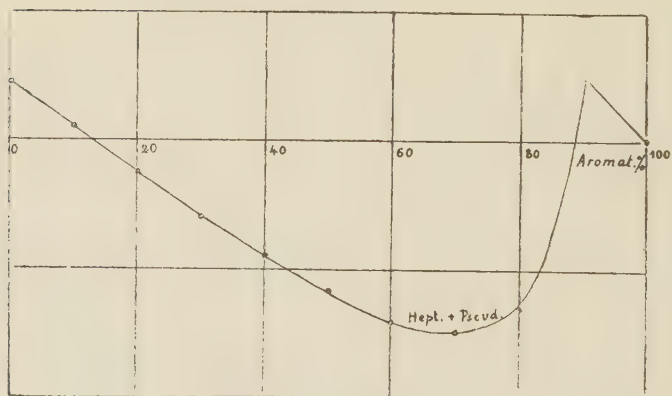
En opérant le dosage comme avec l'aniline et l'aniline saturée d'eau, j'ai tracé le graphique des erreurs et le graphique des teneurs apparentes en fonction de la teneur réelle.

J'ai voulu voir si un plus grand nombre de radicaux NO² ne diminue pas la solubilité du nitrométhane dans les paraffines. J'ai préparé pour cela du tétranitrométhane par action de l'acide azotique sur de l'acide acétique et de n'anhydride acétique (Berger) (13). En partant de 180 gr. d'acide nitrique fumant à 48°, 100 g. d'acide acétique et de 290 g. d'anhydride acétique, au bout de 5 jours d'opération j'ai obtenu 98 g. de tétranitrométhane $\frac{D}{46} = 1,6250$ $E = 124 - 124,5$. Ce tétranitrométhane est miscible au benzène, à l'heptane, au pseudocumène (en donnant une jolie couleur rouge) et à l'huile de vaseline (couleur jaune).

NITROMETHANE

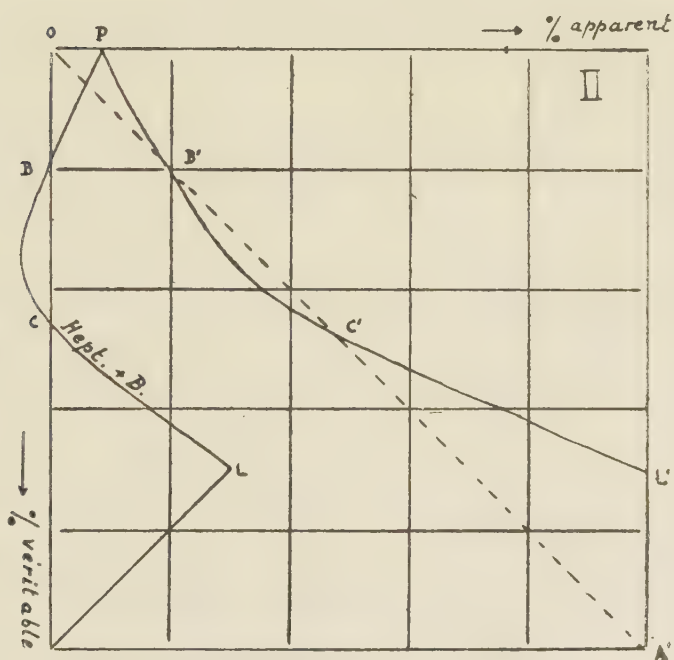
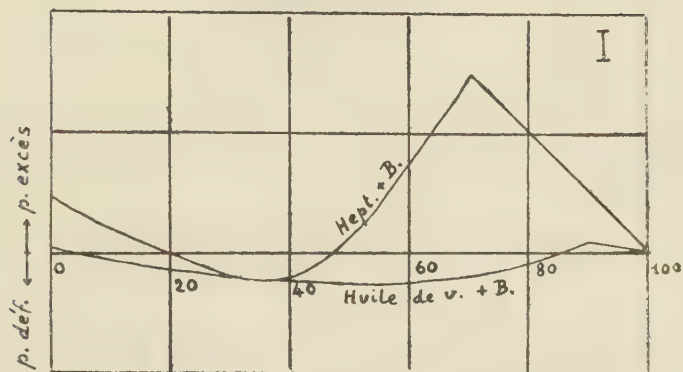


Courbe de démixture.



Courbe des erreurs.

DOSAGE AVEC LE NITROMETHANE



I. — Courbe des erreurs.
II. — Courbe des teneurs apparentes.

Conclusion

L'examen des graphiques nous permet de tirer les conclusions suivantes :

1) Démixtion des systèmes ternaires aniline — Carbures saturés — Carbures aromatiques

— L'accroissement de la masse moléculaire soit du paraffine, soit du carbure aromatique a pour effet une diminution de la solubilité dans l'aniline. Cette diminution est rapide quand on remplace le benzène par le pseudocumène ou d'autres dérivés polyéthylés ou méthylés et l'heptane par l'huile de vaseline.

L'effet est peu sensible si on remplace le benzène par le toluène ou l'éthylbenzène. Néanmoins, aux basses températures, pour ce dernier, on observe une diminution assez nette.

— L'isomérie intervient nettement : le pseudocumène qui est le triméthylbenzène 1, 2, 4 a une zone de démixtion plus large que le mésitylène son isomère 1, 3, 5.

— Il serait intéressant d'étudier l'intervention de la polarité des molécules dans la démixtion de ces mélanges ternaires.

— L'accroissement de la température corrélatif d'une augmentation de la solubilité des paraffines dans l'aniline réduit la zone d'hétérogénéité.

Le cyclohexane se comporte suivant la température comme carbure saturé ($t < 31^\circ$) ou carbure aromatique ($t > 31^\circ$).

2) Dosage des aromatiques par extraction

A) *Par l'aniline.*

— Le dosage des aromatiques par l'aniline aboutit géné-

ralement à une surestimation pouvant atteindre 100 %. On commet une erreur relative plus faible avec les mélanges fortement aromatiques ou faiblement aromatiques.

— Quand on augmente la longueur ou le nombre des chaînes, on a des erreurs plus faibles mais par défaut.

— Pour les cycloparaffiniques en association ternaire avec les paraffines et l'aniline, on observe un accroissement presque rectiligne de l'erreur par défaut, en fonction de la concentration réelle en cycloparaffiniques.

B) *Par l'aniline saturée d'eau.*

Quand on remplace l'aniline par l'aniline saturée d'eau qui dissout moins de paraffine, on diminue les erreurs par excès mais on augmente les erreurs par défaut.

Son utilisation est plus délicate qu'avec l'aniline, car l'aniline aqueuse adhère aux parois des flacons.

C) *Par le nitrométhane.*

— Le nitrométhane en association ternaire avec les paraffines et les carbures aromatiques a une zone de démixtion comparable à celle du sulfate de méthyle, mais il a l'avantage de n'être pas toxique comme ce dernier.

— Quand le nitrométhane est en association avec l'heptane et le benzène, on a des erreurs par défaut assez faibles (10 %) pour des concentrations moyennes d'aromatiques et des erreurs plus fortes et par excès pour des grandes et petites concentrations d'aromatiques.

— Avec des paraffines de masse moléculaire élevée, on commet au maximum des erreurs par défaut de 10 %.

— Les aromatiques de grands poids moléculaire augmentent l'erreur par excès.

— Avec les cycloparaffiniques considérés comme aromatiques et en association ternaire avec les paraffines on observe un accroissement presque rectiligne de l'erreur par défaut, en fonction de la concentration réelle en cycloparaffiniques.

DEUXIÈME PARTIE

Solubilité de quelques dérivés polynitrés dans les acides sulfonitriques

CHAPITRE PREMIER

Mélanges sulfonitriques et acides résiduaire de l'industrie des explosifs

La formation d'un dérivé nitré à partir d'un hydrocarbure est toujours accompagnée d'une libération d'eau :



La dilution des acides au fur et à mesure que la réaction progresse finit souvent par arrêter celle-ci et l'on est obligé surtout pour la préparation des dérivés polynitrés, d'ajouter de l'acide sulfurique concentré en quantité notable à l'acide nitrique employé.

Les mélanges ternaires d'acide azotique et sulfurique additionnés d'eau constituent les acides sulfonitriques. C'est presque exclusivement l'agent nitrant employé dans l'industrie des dérivés nitrés de la série grasse et surtout de

ceux de la série aromatique qui constituent le groupe le plus important des explosifs organiques.

La composition de ces mélanges nitrants intervient à chaque instant dans la fabrication des explosifs : Will dans ses recherches sur la stabilité des nitrocelluloses à 35°, a démontré que, toutes choses égales d'ailleurs, leur décomposition est d'autant moins rapide qu'il y a plus d'eau dans le bain de nitration, donc, tant au point de vue du prix des bains que de la stabilité des produits, il y a intérêt à employer les bains contenant le maximum d'eau. Toujours, dans la fabrication des nitrocelluloses, si on trace les lignes de niveau de la « surface de nitration », obtenue en portant en ordonnées les taux d'azote au-dessus du diagramme ternaire des mélanges nitrants, on peut établir une relation assez nette entre la composition du bain final de trempage et la nature de l'éther nitrique moyen obtenu (14).

La composition des sulfonitriques intervient encore dans une très importante de leurs particularités physiques : leur pouvoir dissolvant vis-à-vis des dérivés nitrés. Ce pouvoir joue un rôle important dans leur fabrication en particulier dans la récupération par reconcentration des acides résiduaires. Dans la fabrication du coton-poudre, de la nitro-glycérine et des carbures aromatiques nitrés, on obtient, après extraction des explosifs produits, des eaux-mères qu'il y a grand intérêt à utiliser : elles contiennent d'abord tout le monohydrate sulfurique employé et qui, ne servant que d'auxiliaire dans la nitration, se retrouve intégralement dans les acides résiduaires ; elles contiennent également l'excès d'acide azotique nécessaire pour assurer la réalisation complète de la nitration, des vapeurs nitreuses résultant des réactions secondaires d'oxydation, de l'eau produite par la nitration, puis enfin des quantités plus ou moins grandes de produits nitrés dissous ou en suspension.

On peut réutiliser les eaux-mères de 2 façons :

1°) addition à une fraction des eaux-mères d'un sulfonitrique de surdosage dont la composition est telle qu'elle

donne au mélange final la composition du bain de nitration : on conçoit que le surdosage apportant une nouvelle quantité de monohydrate sulfurique, ne permette de réutiliser qu'une partie seulement des eaux-mères. D'autre part, le surdosage qui doit être très concentré pour compenser l'addition d'eau provenant de la nitration précédente exige en général l'emploi d'oléums.

2°) Le second procédé permet d'extraire des eaux-mères et de régénérer tous les éléments intéressants : dans les procédés les plus récents, Fauser, Pauling et Frischer réalisés dans les appareils en métal inattaquable aux acides, les eaux-mères sont passées dans une colonne de rectification avec injection de vapeur d'eau, l'acide nitrique se dégage entraînant les produits nitrés qui se précipitent ; au bas de la colonne on recueille de l'acide sulfurique faible ; l'acide nitrique faible est envoyé avec de l'acide sulfurique à 96 % dans une seconde colonne ou dans la même si les opérations sont discontinues. La colonne laisse dégager de l'acide nitrique à 98 % et on recueille encore de l'acide sulfurique faible : tout l'acide sulfurique faible ainsi obtenu est reconcentré à 96 % dans une chaudière surmontée d'une colonne de rectification.

Dans la fabrication de la tolite, comme opération préalable on cherche à extraire les dérivés polynitrés des acides résiduaires pour diminuer les pertes et faciliter la dénitration avant reconcentration. L'agent d'extraction choisi est le mononitrotoluène peu soluble dans les sulfonitriques et excellent dissolvant des dérivés polynitrés (15).

Ainsi, l'étude de la solubilité des dérivés dinitrés dans les acides sulfonitriques, non seulement, nous renseignerait sur le rendement obtenu dans leur fabrication, mais elle nous permettrait encore de déterminer la composition du résidu le plus favorable et de suivre de près les opérations de dénitration appliquées aux eaux-mères de l'industrie des explosifs. Il serait intéressant de faire ces mesures pour un grand nombre de dérivés polynitrés. Nous avons ainsi l'étude

sur diagramme ternaire de la nitroglycérine, du dinitrotoluène et du trinitrotoluène (Pascal et Durr) (16).

Dans les chapitres suivants, j'ai étudié la solubilité de l'acide picrique, du métadinitrobenzène et du dinitrochlorobenzène. Les acides utilisés sont l'acide nitrique à 36°B° donc titrant 52,8 % de NO^3H et l'acide sulfurique 66°B° (environ 96 % SO^4H^2).

CHAPITRE II

Acide picrique

L'acide picrique ou mélinite est le trinitrophénol 1, 2, 4, 6. Sa préparation peut être envisagée à 2 points de vue différents :

1° On part du benzène qui est transformé en chlorobenzène, nitré, puis saponifié grâce à la mobilité acquise par le chlore au voisinage des radicaux négatifs NO^2 .

2° On part du phénol. Le phénol mis sans précaution en présence d'un bain nitrant subit de violentes oxydations qui le transforment plus ou moins complètement en goudrons ; il est donc indispensable de le protéger avant de réaliser la nitration. On y parvient en le dissolvant dans un corps inerte, comme le tétrachlorure de carbone puis en le nitrant ensuite avec de l'acide nitrique à 36°. Mais dans toutes les fabrications industrielles, le moyen de protection employé consiste dans une sulfonation préalable du phénol. L'acide phénolsulfonique contenant un excès d'acide sulfurique est ensuite traité soit par l'acide nitrique, soit par le nitrate de sodium.

Dans la fabrication de la mélinite, on soigne beaucoup la récupération, d'une part, à cause du prix de la matière, d'autre part, à cause du danger qu'elle présente en elle-même ou par la possibilité qu'elle donne de former des picrates explosifs.

Solubilité de l'acide picrique

Je dispose de l'acide nitrique à 36°B° ($D=1,33$) de l'acide sulfurique 66°B° ($D=1,84$) et d'une série de 9 flacons contenant des mélanges d'eau et d'acide sulfurique de 10 à 90 % en volume d'acide sulfurique.

Suivant la teneur en acide sulfurique de ces mélange eau-acide sulfurique, j'opère de 2 façons :

1° Si la proportion d'acide sulfurique égale ou dépasse 60 % en volume (ou 73,5 % en poids), j'ai un sulfonitrique un peu sirupeux qui entraîne tout l'excès d'acide contenu dans sa masse. Je travaille donc sur 50 cm³ de sulfonitrique dans un tube à essai, bouché avec un bouchon paraffiné. J'y laisse tomber p^g d'acide picrique pur puis j'agite à l'agitateur mécanique le tube à essai pendant 1 heure. Je verse le contenu du tube sur un filtre en verre fritté avec aspiration à trompe à eau. Je lave l'excès d'acide picrique retenu sur le filtre avec 5 cm³ environ d'eau glacée. Je fais sécher les filtres dans une étuve à 60° pendant 2 heures puis au vide sulfurique pendant 5 heures. En pesant avant et après le filtre en verre, je détermine p' le poids d'excès d'acide picrique. Le poids d'acide picrique dissous est donc : $p - p'$.

2° Avec les teneurs inférieures à 60 % en volume d'acide sulfurique, il est très difficile de jeter la totalité de l'excès d'acide picrique sur le filtre, car mouillé par le sulfonitrique, il adhère aux parois du tube à essai. On ne peut pas non plus entraîner cet excès avec de l'eau, car l'eau en dissout environ 11 gr. par litre. Je me sers alors d'un tube de verre épais pouvant aller sur une centrifugeuse. J'y verse 50 cm³ de mélange sulfonitrique et p gr. d'acide picrique. J'agite pendant 1 heure puis centrifuge pendant 15 minutes. Je siphonne pour extraire une grande partie du liquide du tube à essai et j'en enlève le reste avec du papier buvard. Pour les mélanges d'acides compris entre 20 % et 50 % de SO⁴H² en volume, je lave le résidu souillé d'acides avec 5 cm³ d'eau glacée (simple agitation à la main pendant

2 minutes, puis centrifugation et siphonation). Je fais sécher à l'étuve à 60° pendant 2 heures le tube à essai avec l'excès d'acide picrique, puis je le sou mets au vide sulfurique pendant 5 heures. En pesant avant et après le tube à essai, je détermine le poids p' du résidu. Le poids d'acide picrique dissous est donc $p - p'$.

Toutes les mesures sont faites en double et à la température du laboratoire 17° ± 1 . Les diagrammes sont tracés avec des coordonnées pondérales et le résultat est donné multiplié par 1.000.

Acide picrique

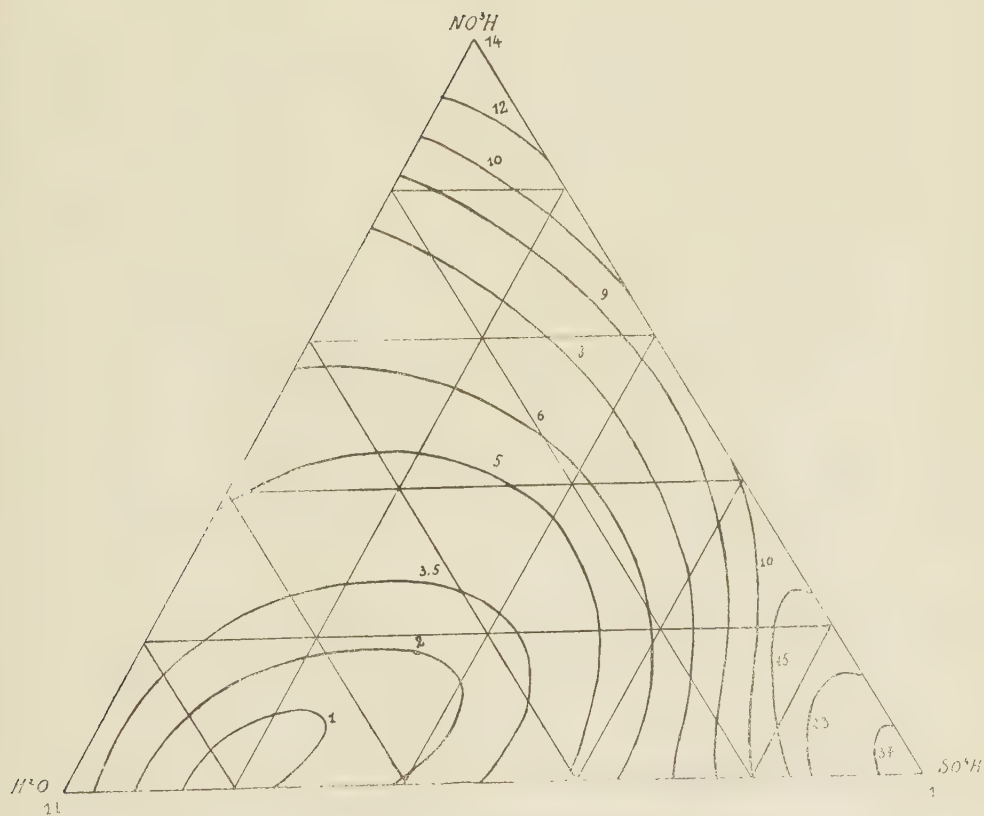
1°

Pourcentage en volume du sulfonitrique			1ère mesure	2ème mesure	Moyenne	Poids de 50cm3 de Sulfonitrique	Solubilité pour 1000
SO ⁴ -H ²	H ² O	NO ³ -H					
100	0	0	5,49	5,72	5,61	92	61
90	0	10	3,28	3,24	3,26	89,6	36,4
80	0	20	1,98	1,97	1,98	87,1	22,8
70	0	30	1,27	1,33	1,30	84,5	15,3
50	0	50	0,80	0,78	0,79	79,2	10
20	0	80	0,77	0,76	0,77	71,6	10,8
10	0	90	0,76	0,90	0,83	69	12
90	10	0	3,29	3,21	3,25	88	37
63	7	30	1,24	1,22	1,23	81,4	15,1
36	4	60	0,69	0,69	0,69	75	9,2
80	20	0	1,91	1,92	1,92	83,8	22,9
64	16	20	0,90	1,02	0,96	80,3	12
48	12	40	0,71	0,63	0,67	76,8	8,7
16	4	80	0,69	0,71	0,70	69,9	10
63	27	10	0,76	0,72	0,74	78,2	9,4
49	21	30	0,49	0,67	0,58	75,5	7,7
35	15	50	0,60	0,56	0,58	72,8	8
14	6	80	0,71	0,67	0,69	69	10
60	40	0	0,59	0,72	0,66	75,2	8,8
48	12	20	0,45	0,43	0,44	73,5	6
36	24	40	0,45	0,44	0,44	71,7	6,3
24	16	60	0,56	0,55	0,56	70	8
18	12	70	0,55	0,65	0,60	69,1	8,7

Acide picrique

2°

Pourcentage en volume de sulfonitrique			1ère mesure	2ème mesure	Moyenne	Poids de 50cm) de Sulfonitrique	Solubilité pour 1000
SO ⁴ H ²	H ² O	NO ³ H					
0	100	0	0,54	0,56	0,55	50	11
0	90	10	0,23	0,25	0,24	51,6	4,7
0	70	30	0,29	0,25	0,27	54,9	5
0	50	50	0,34	0,37	0,36	58,2	6,1
0	40	60	0,41	0,37	0,39	59,9	6,6
0	30	70	0,53	0,46	0,50	61,5	8,2
0	20	80	0,61	0,61	0,61	63,2	9,6
0	0	100	0,87	0,99	0,93	66,5	14
10	90	0	0,038	0,036	0,037	54,2	0,7
9	81	10	0,09	0,09	0,09	55,4	1,7
8	72	20	0,21	0,17	0,19	56,6	3,3
6	54	40	0,28	0,30	0,29	59,1	4,9
1	9	90	0,76	0,86	0,80	65,8	12,2
20	80	0	0,07	0,06	0,07	58,4	1,2
18	72	10	0,074	0,08	0,077	59,2	1,3
14	56	30	0,24	0,22	0,23	60,8	3,8
10	40	50	0,36	0,36	0,36	62,5	5,7
8	32	60	0,41	0,51	0,46	63,3	7,3
4	16	80	0,64	0,62	0,63	65	9,7
30	70	0	0,15	0,17	0,16	62,6	2,5
24	56	20	0,14	0,20	0,17	63,3	2,7
9	21	70	0,53	0,53	0,53	65,2	8,1
40	60	0	0,29	0,24	0,27	66,8	4,1
24	36	40	0,24	0,23	0,24	66,6	5
20	30	50	0,40	0,40	0,40	66,6	6
50	50	0	0,40	0,43	0,42	71	5,9
5	45	10	0,37	0,37	0,37	70,5	5,3
35	35	30	0,36	0,35	0,36	69,6	5,2
20	20	60	0,48	0,52	0,50	68,3	7,4
5	5	90	0,78	0,80	0,79	66,9	11,8



Solubilité de l'acide picrique.

CHAPITRE III

Métadinitrobenzène

Sous l'action d'un mélange sulfonitrique concentré, le benzène se transforme en métadinitrobenzène, à côté de petites quantités des isomères ortho et para. C'est un corps solide, jaune, fusible à 83°, très soluble dans l'alcool chaud. Sa toxicité très grande et les vapeurs qu'il dégage aux lavages et pendant sa manipulation l'ont fait abandonner presque partout ; on l'a remplacé par le dinitrotoluène qui est inoffensif. Non explosible par lui-même, le métadinitrobenzène est employé dans la composition d'explosifs par mélange avec le nitrate d'ammoniaque.

C'est le degré maximum de nitration qu'on peut réaliser pratiquement avec le benzène et un mélange sulfonitrique même concentré et pendant plusieurs jours. Ce fait s'explique par la répulsion réciproque des groupes NO_2 , répulsion contre laquelle les H restant fixés sur le noyau sont des écrans insuffisants.

Les recherches de Holleman sur la position prise par les divers groupes azotyle, méthyle, carbonyle, oxydrile ainsi que les halogènes dans le noyau benzénique montrent que les groupes azotyles se fixent plus difficilement directement sur un noyau simple déjà nitré que lorsque ce noyau a été déjà substitué en quelque point par un groupe méthyle, oxydrile ou aminé. Nous concevons alors qu'on a une grande

difficulté à produire directement le trinitrobenzène alors qu'on prépare assez aisément le trinitrotoluène, le trinitro-phénol ou la trinitraniline.

Solubilité du métadinitrobenzène

J'ai purifié le métadinitrobenzène technique Prolabo par lavages et cristallisation dans l'alcool. Je détermine d'abord le poids de métadinitrobenzène dissous dans 50 cm³ d'eau. En opérant comme pour l'acide picrique quand il s'agit de mélanges faiblement sulfuriques (centrifugation, siphonnage, étuve 50°, dessiccation au vide sulfurique) j'arrive au résultat de 0 g. 005 par 50 cm³ d'eau soit une solubilité de 0,1 pour 1000.

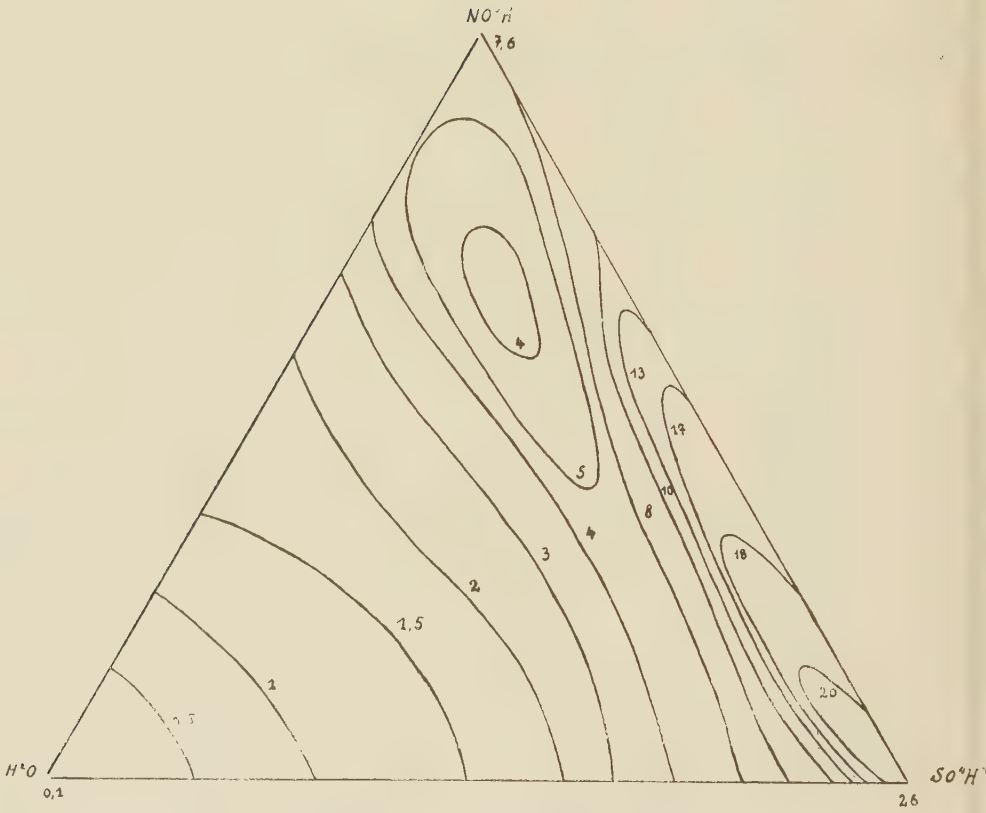
Comme le métadinitrobenzène est infiniment peu soluble dans l'eau, je peux opérer le reste comme pour l'acide picrique quand il s'agit de mélanges fortement sulfuriques : je jette le contenu du tube à essai sur un filtre en verre fritté ; si le mélange sulfonitrique est épais, il entraîne tout seul l'excès de métadinitrobenzène, s'il est peu concentré, j'entraîne l'excès qui adhère aux parois du tube à essai avec 10 ou 15 cm³ d'eau glacée.

Métadinitrobenzène

Pourcentage en volume de sulfonitrique			1ère mesure	2ème mesure	Moyenne	Poids de 50 cm ³ de Sulfonitrique	Solubilité pour 1000
SO ⁴ H ²	H ² O	NO ³ H					
0	100	0	0,007	0,004	0,005	50	0,1
100	0	0	2,43	2,35	2,39	92	26
90	0	10	1,78	1,80	1,79	89,6	20
70	0	30	1,47	1,57	1,52	84,5	18
40	0	60	1,26	1,36	1,30	76,7	17
30	0	70	0,99	0,93	0,96	74,1	13
20	0	80	0,74	0,73	0,74	71,6	10,2
90	10	0	1,57	1,41	1,49	88	17
81	9	10	2,01	1,93	1,97	85,6	23
72	8	20	1,65	1,69	1,67	83,5	20
54	6	40	0,70	0,88	0,79	79,2	10
80	20	0	0,91	0,93	0,92	83,8	11
64	16	20	1,10	1,00	1,05	80,3	13,1
48	12	40	0,89	1,08	0,99	76,8	13
32	8	60	0,91	0,98	0,95	73,4	13
16	4	80	0,56	0,56	0,56	69,9	8
70	30	0	0,67	0,62	0,64	79,6	8,1
63	27	10	0,61	0,57	0,59	78,2	7,6
49	21	30	0,64	0,65	0,64	75,5	8,5
35	15	50	0,48	0,69	0,59	72,8	8,2
21	9	70	0,49	0,48	0,49	70,3	7
60	40	0	0,27	0,36	0,32	75,2	4,2
48	32	20	0,29	0,33	0,31	73,5	4,3
36	24	40	0,49	0,34	0,41	71,7	5,7
6	4	90	0,39	0,37	0,38	67,3	5,7
0	90	10	0,02	0,02	0,02	51,6	0,4
0	80	20	0,06	0,04	0,05	53,3	1
0	70	30	0,08	0,07	0,08	54,9	1,5
0	60	40	0,13	0,07	0,10	56,6	1,8

Métadinitrobenzène

Pourcentage en volume de sulfonitrique			1 ^{ère} mesure	2 ^{ème} mesure	Moyenne	Poids de 50cm ³ de Sulfonitrique	Solubilité pour 1000
SO ⁴ H ²	H ² O	NO ³ H					
0	40	60	0,13	0,14	0,14	59,9	2,5
0	30	70	0,29	0,21	0,25	61,5	4,1
0	20	80	0,36	0,41	0,38	63,2	6
10	90	100	0,56	0,46	0,51	66,5	7,6
10	90	0	0,03	0,03	0,03	54,2	0,5
9	81	10	0,05	0,03	0,04	55,4	0,8
6	54	40	0,13	0,11	0,12	59,1	2
3	27	70	0,36	0,29	0,33	62,8	5,2
1	9	90	0,37	0,34	0,36	65,2	5,5
20	80	0	0,05	0,06	0,06	58,4	1
16	64	20	0,09	0,07	0,08	60	1,4
12	48	40	0,15	0,20	0,17	61,7	2,8
10	40	50	0,19	0,19	0,19	62,5	3
10	40	60	0,33	0,22	0,28	63,3	4,4
30	70	0	0,08	0,07	0,08	62,6	1,3
27	63	10	0,09	0,08	0,09	62,4	1,4
21	49	30	0,18	0,12	0,15	63,7	2,3
15	35	50	0,21	0,21	0,21	64,4	3,3
9	21	70	0,26	0,32	0,29	65,2	4,5
40	60	0	0,10	0,13	0,12	66,8	1,8
32	48	20	0,13	0,13	0,13	66,6	2
20	30	50	0,25	0,30	0,28	66,6	4,2
16	24	60	0,29	0,28	0,29	66,6	4,4
8	12	80	0,31	0,39	0,35	66,6	5,2
40	40	20	0,17	0,26	0,22	70,1	3,1
35	35	30	0,24	0,23	0,24	69,6	3,4
25	25	50	0,30	0,38	0,34	68,7	5
15	15	70	0,29	0,29	0,29	67,8	4,3

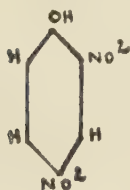


Solubilité du métadinitrobenzène.

CHAPITRE IV

Dinitrochlorobenzène

Le chlorobenzène soumis à l'action d'un mélange sulfonitrique donne des dérivés nitrés et en particulier le dinitrochlorobenzène (dans la proportion de 85 % pour le 1 chloro, 2, 4, dinitrobenzène et 10 % pour le 1 chloro, 2, 6 dinitrobenzène) ; dans ce dérivé, la présence des groupes nitrés favorise le départ du chlore, si bien que la saponification par la soude se fait à l'ébullition sans qu'il soit nécessaire de recourir à la réaction en autoclave ; on obtient ainsi le dinitrophénol 2,4 qui peut être employé tel quel pour la préparation de mélanges explosifs ou qui, par une



nitration nouvelle donne l'acide picrique. Le dinitrochlorobenzène entre aussi dans les explosifs détonant à l'air libre, car la forte proportion d'HCl libre qu'il dégage par la détonation le rend impossible à employer en galeries.

Solubilité du dinitrochlorobenzène

Je me suis servi du dinitrochlorobenzène technique Pro-labo. Par plusieurs cristallisations successives à l'éther, j'ai obtenu de petits cristaux assez réguliers, d'un blanc à peine jaunâtre, et fondant vers 45°.

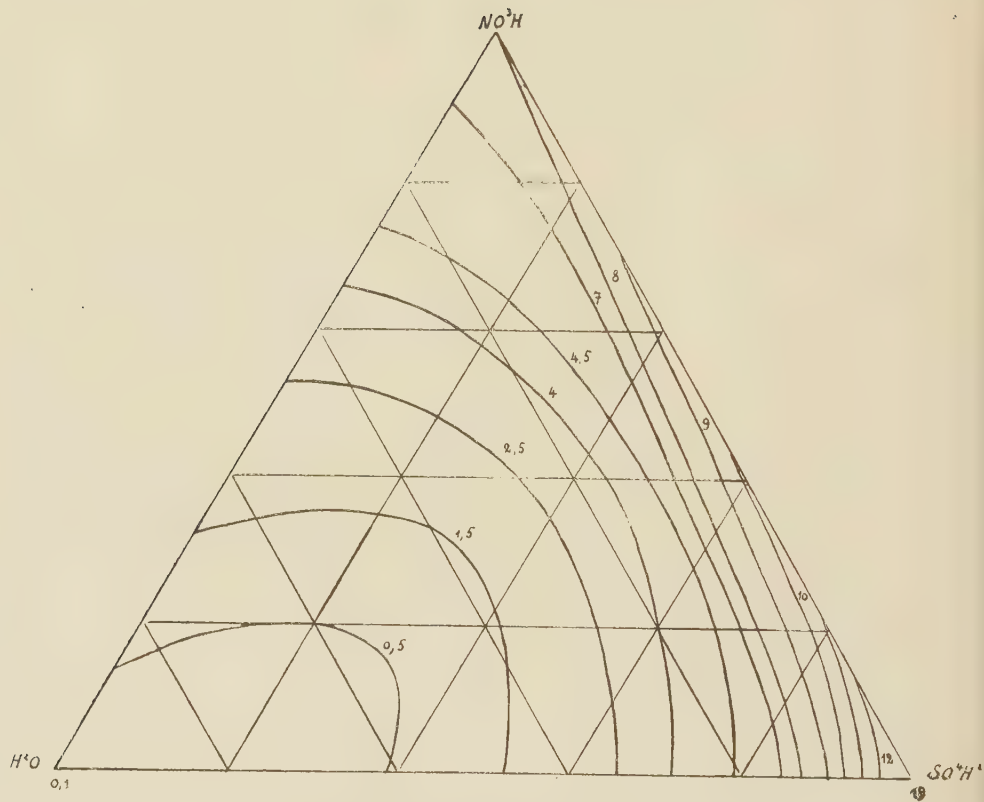
Le dinitrochlorobenzène étant très peu soluble dans l'eau, j'utilise pour mesurer sa solubilité dans les mélanges sulfonitriques la méthode utilisée pour le métadinitrobenzène. Seulement, en raison de son faible point de fusion, l'étuve dans laquelle je fais sécher les filtres en verre fritté n'est chauffée qu'à 30° environ.

Dinitrochlorobenzène

Pourcentage en volume de sulfonitrique			1 ^{ère} mesure	2 ^{ème} mesure	Moyenne	Poids de 50cm ³ de Sulfonitrique	Solubilité pour 1000
SO ⁴ H ²	H ² O	NO ³ H					
0	100	0	0,005	0,004	0,005	50	0,1
100	0	0	1,83	1,70	1,77	92	19
80	0	20	1,01	1,07	1,04	87,1	12
60	0	40	0,92	0,91	0,92	81,8	11,3
40	0	60	0,71	0,83	0,77	76,7	10
20	0	80	0,60	0,68	0,64	71,6	8,9
90	10	0	1,06	1,05	1,06	88	12,1
72	8	20	0,81	0,76	0,79	83,5	9,5
45	5	50	0,7	0,68	0,69	77,1	9
72	18	10	0,72	0,63	0,68	82	8,3
56	14	30	0,61	0,61	0,61	78,5	7,8
40	10	50	0,57	0,59	0,58	75,1	7,7
24	6	70	0,60	0,54	0,57	71,6	8
8	2	90	0,55	0,52	0,54	68,1	7,9
70	30	0	0,38	0,38	0,38	79,6	4,8
49	21	30	0,29	0,35	0,32	75,5	4,3
21	9	70	0,53	0,50	0,52	70,3	7,4
60	40	0	0,29	0,33	0,31	75,2	4,1
48	32	20	0,28	0,27	0,28	73,5	3,8
36	24	40	0,26	0,28	0,27	71,7	3,9
30	20	50	0,27	0,32	0,30	70,8	4,2
0	90	10	0,04	0,02	0,03	51,6	0,5
0	70	30	0,09	0,09	0,09	54,9	1,7

Dinitrochlorobenzène

Pourcentage en volume de sulfonitrique			1ère mesure	2ème mesure	Moyenne	Poids de 50cm ³ de Sulfonitrique	Solvant pour 100g
SO ⁴ H ⁺	H ⁺ O	NO ³ H					
0	50	50	0,18	0,16	0,17	58,2	3
0	30	70	0,29	0,33	0,31	61,5	5,1
0	20	80	0,39	0,38	0,39	63,2	6,2
0	10	90	0,51	0,47	0,49	64,8	7,5
0	0	100	0,50	0,56	0,53	66,5	8
8	72	20	0,04	0,04	0,04	56,6	0,7
7	63	30	0,09	0,08	0,09	57,9	1,5
16	64	20	0,05	0,04	0,05	60	0,8
12	48	40	0,16	0,10	0,13	61,7	2,1
8	32	60	0,23	0,28	0,26	63,3	4,1
30	70	0	0,05	0,05	0,05	62,6	0,8
21	49	30	0,11	0,09	0,10	63,7	1,6
15	35	50	0,17	0,19	0,18	64,4	2,8
9	21	70	0,30	0,33	0,32	65,2	5
40	60	0	0,09	0,13	0,11	66,8	1,7
32	48	20	0,13	0,11	0,12	66,6	1,8
24	36	40	0,16	0,16	0,16	66,6	2,4
4	6	90	0,49	0,52	0,51	66,6	7,6
50	50	0	0,13	0,19	0,16	71	2,3
40	40	20	0,12	0,22	0,17	70,1	2,4
25	25	50	0,28	0,26	0,27	68,7	4
20	20	60	0,29	0,31	0,30	68,3	4,5
10	10	80	0,41	0,53	0,47	67,4	7



Solubilité du dinitrochlorobenzène.

Conclusion

Le nombre restreint de mes déterminations et des études faites jusqu'ici de la solubilité des dérivés polynitrés dans les acides sulfonitriques ne me permet pas d'énoncer des règles générales. Du reste, les résultats sont assez variables suivant les quantités de sulfonitriques sur lesquelles on opère.

— Néanmoins les graphiques du métadinitrobenzène et du dinitrochlorobenzène montrent très nettement que la teneur en eau est le facteur essentiel de la solubilité.

Le métadinitrobenzène présente une zone de minimum (peu accusé du reste) dans les régions de forte concentration nitrique ; mais ce minimum n'intéresse pas pratiquement la récupération des acides résiduaire des usines d'explosifs, car l'opération porte sur des acides faiblement nitriques. Les solutions très fortement sulfuriques dissolvent un grand poids de dérivés nitrés. On voit ainsi en règle générale, qu'on ne peut pas compter produire à partir des acides résiduaire des acides nitriques forts, car il faudrait remonter de façon exagérée leur titre en acide sulfurique et y laisser ainsi l'excès de dérivés nitrés qui peuvent donner parfois lieu à des accidents graves dans les Gaillard au moment de la reconcentration.

— En nous plaçant dans les zones faiblement nitriques, nous voyons que l'acide picrique est très soluble dans les solutions très faiblement et fortement sulfuriques. Le minimum correspond à l'intervalle de 20 à 40 % d'acide sulfurique. Dans la préparation de l'acide picrique par nitration de l'acide phénolsulfonique avec le mélange de nitrate de

sodium et d'acide nitrique, en fin d'opération, l'acide picrique, extrait des terrines et fortement imprégné d'eaux-mères, est lavé dans des cuiviers en bois munis de faux fonds perforés. Les eaux de lavage sont conduites dans les bassins des eaux-mères qu'elles étendent à 25°B°, concentration qui correspond au minimum de solubilité de l'acide picrique ; il se forme ainsi une précipitation notable de produit dans ces bassins.

BIBLIOGRAPHIE

1. WEGER. — Chem. Ind., 28,24 (1905).
2. Petroleum, 9, 862, 1913/14.
3. Petroleum, 14, 961, 1918/19.
4. Chemischer Zeitung, 30, 1906, p. 266.
5. J. Ind. Eng. Chem., 19, 76, 1927.
6. PASCAL et Marie-Louise QUINET. — C. R. 1940, 211, p. 193.
7. PASCAL et Marie-Louise QUINET, — Ann. Chim Anal. 1941, 23
n° 1 5-15.
8. HOLDE. — Brennstoffchemie, Bd IV, 177, 1923.
9. MOULIN. — J. Chim. Phys. 1910, 7,301.
10. GRIGNARD. — Traité de chimie organique, I, 74.
11. DARMOIS. — L'état liquide de la matière, p. 251.
12. KOLBE. — J. Prakt. Chem. 1872, 5, 427.
13. BERGER. — Bull. Soc. Chim., 1911, 9, 28.
14. PASCAL. — Explosifs, poudres, gaz de combat, p. 103.
15. PASCAL. — Explosifs, poudres, gaz de combat, p. 150.
16. PASCAL. — Traité de Chimie Minérale, IV, 1^{re} partie, p. 243.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

MOMENTS POLAIRES

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 mai 1943.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL MONTEL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

GILBERT GIDEL.

TEPAC, 9, rue de Mézières, PARIS VI.
